

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TIÉLIDY ANGELINA DE MORAIS DE LIMA

REVESTIMENTO DE NITRETO DE TITÂNIO EM SERRAS FITAS DE
AÇOS PARA CORTE DE MADEIRA PELA TÉCNICA DO PLASMA
FRIO



CURITIBA

2016

TIÉLIDY ANGELINA DE MORAIS DE LIMA

REVESTIMENTO DE NITRETO DE TITÂNIO EM SERRAS FITAS DE
AÇOS PARA CORTE DE MADEIRA PELA TÉCNICA DO PLASMA
FRIO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Neide Kazue Kuromoto

CURITIBA

2016

L732r

Lima, Tiélidy Angelina de Moraes de
Revestimento de nitreto de titânio em serras fitas de aços para corte de madeira pela técnica do plasma frio/ Tiélidy Angelina de Moraes de Lima. – Curitiba, 2016.
94 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2016.

Orientador: Neide Kazue Kuromoto .
Bibliografia: p. 88-94.

1. Serras de fita - Trabalhos científicos de campo. 2. Plasma de baixa temperatura. 3. Titânio. 4. Tribologia. I. Universidade Federal do Paraná. II. Kuromoto, Neide Kazue. III. Título.

CDD: 672.7327322



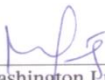
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia


RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e nove dias do mês de fevereiro de 2016, na Sala PE 03 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. César Augusto Dartora, vice-coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a trecentésima nona defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.^a Dr.^a Neide Kazue Kuromoto (UFPR), Washington Luiz Esteves Magalhães (UFPR), Sidnei Antonio Pianaro (UEPG). Às 10:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **TIÉLIDY ANGELINA DE MORAIS DE LIMA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“REVESTIMENTO DE NITRETO DE TITÂNIO EM SERRAS FITAS DE AÇOS PARA CORTE DE MADEIRA PELA TÉCNICA DO PLASMA FRIO.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 29 de fevereiro de 2016.


Prof.^a Dr.^a Neide Kazue Kuromoto
Orientador


Prof. Dr. Washington Luiz Esteves
Magalhães
Examinador


Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Examinador


Prof. Dr. César Augusto Dartora
Vice-Coordenador do PIPE

RESUMO

Nesse trabalho foi realizado uma deposição de TiNx na superfície de serras fitas comerciais utilizadas no corte de madeira através da técnica de plasma frio, com o objetivo de melhorar seu desempenho em campo. Foram utilizadas serras fitas inteiras de aço carbono 1045 com dentes temperados e corpo flexível, de 4m de comprimento, fornecidas pela empresa Starret. As deposições ocorreram em um reator de plasma frio desenvolvido na Embrapa Florestas/Pr. Esse reator de plasma possui forma cilíndrica de 50 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura e foi construído em aço inoxidável austenítico tipo AISI 304. Para realização dos ensaios foram mantidos constantes a vazão de argônio (49.9 sccm), a abertura da bomba de vácuo em 100% aberta e a potência em 290 W. Foram realizados seis tratamentos no reator de plasma frio variando o tempo de deposição (30 e 60 minutos), a temperatura do banho de tetraisopropóxido de titânio (40 °C e 50 °C) e o fluxo de nitrogênio (20 sccm e 30 sccm). A fim de comparação foi realizada também deposição física de vapor (PVD) na indústria Oerlikon Balzers. Para análise da morfologia e composição química da superfície revestida, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o EDS (acessório acoplado ao MEV), para a identificação estrutural da superfície foi utilizada a técnica de difração de raios X e o mapeamento químico das superfícies dos filme foi realizada usando a técnica de espectroscopia Raman. A rugosidade foi medida usando um perfilômetro e a dureza foi avaliada usando a técnica de indentação instrumentada. Os testes de tribologia para a determinação do coeficiente de atrito e taxa de desgaste foram realizados utilizando um tribômetro linear recíproco. Os ensaios de campo das serras fitas sem tratamento, tratada pelo plasma frio e tratada pelo processo de PVD na indústria foram realizados em uma serraria, em Mato Grosso. Os resultados mostraram que todas as superfícies da serra fita tratadas por plasma frio foram recobertas, de forma uniforme, em toda a sua extensão, com o filme de TiNx, identificado pela técnica de difração de raios X e pela técnica de Microscopia Raman. As superfícies revestidas com as diferentes condições de tratamento não apresentaram mudanças significativas na morfologia, mostrando que o filme é fino e acompanha a topografia da superfície. Não foram observadas diferenças significativas nos valores da dureza nas superfícies tratadas comparadas com a serra fita original. Apenas a superfície depositada com maior fluxo de nitrogênio apresentou valor levemente superior. Os coeficientes de atrito foram menores que o da serra fita original. O recobrimento que permaneceu bem aderido na superfície após os ensaios tribológicos foi o obtido com o tratamentos tempo de deposição de 30 minutos, temperatura do banho de 40 °C e fluxo de nitrogênio de 30 sccm. Nos ensaios de campo a serra fita tratada por plasma frio apresentou o melhor desempenho, tomando como parâmetro a variação da espessura no desdobro da madeira, comparada com serra fita original e a tratada industrialmente. Esses resultados indicam que o tratamento superficial utilizado na serra fita apresentou características superficiais adequadas que podem contribuir para aumentar a durabilidade da serra fita em campo, trazendo benefícios econômicos.

Palavras chaves: serra fita, tratamento por plasma frio, nitreto de titânio, tribologia, teste em campo.

ABSTRACT

This work investigates the deposition of TiN_x by cold plasma on the surface of commercial saws used in wood cutting. The aim was to improve their performance in service. Carbon steel (1045) saws sizing 4 m with hardened teeth and flexible body were provided by Starrett Company. The deposition was performed in a cold plasma reactor developed at Embrapa Florestas (PR). This cylindrical stainless steel (AISI 304) reactor has 50 cm diameter and 30 cm height. Regarding the experimental tests, argon flow was set at 49.9 sccm, butterfly valve was 100% open and a power of 290 W was applied. Six treatments were performed varying the deposition time (30 and 60 minutes), the temperature of vaporization of titanium isopropoxide (40°C and 50°C) and the nitrogen flow (20 sccm and 30 sccm). For comparison with plasma-treated saws, a physical vapor deposition (PVD) was performed at Balzers Industry. Morphology and chemical mapping of coated surfaces were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), respectively. Structural changes were identified by X-ray diffraction and chemical changes were investigated by Raman spectroscopy. Surface roughness was determined by profilometry and a linear tribometer was used to investigate the coefficient of friction and the wear rate. Practical tests of untreated, plasma-treated saws (treatment 06) and saws treated by PVD were performed in a sawmill located in the state of Mato Grosso. The results showed all saws' surfaces were coated homogeneously in their length by a film of TiN_x, which was identified by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The coated surfaces treated with different conditions did not show significant changes in their morphology, indicating this film is thin and is adhered to the surface topography. No significant changes were observed in the hardness of treated surfaces in comparison to untreated saws. Only surfaces treated with conditions 1 and 3 presented slight improvement. Coefficient of friction of plasma-treated saws was lower than untreated saws. Coating of treatment 03 remains well adhered to the surface even after the tribological tests. Practical tests in sawmill showed treatment 06 had the best performance as a function of the thickness variation of the boards in the wood sawing. These results indicate surface coating by cold plasma provides adequate characteristics, increasing the durability of saw in service and, consequently, generating economic benefits.

Key words: saw blade, treatment by cold plasma, titanium nitride, tribology , practical tests

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Curva característica de corrente x voltagem de uma descarga luminescente....	25
Figura 2 - Serra fita de aço carbono 1045 com comprimento de quatro metros.....	34
Figura 3 - Equipamento utilizado para o tratamento superficial: (a) vista geral do reator de plasma, (b) câmera do reator. Foto: Washington L. E. Magalhães.....	35
Figura 4 - Painel de controle do reator para o tratamento superficial.....	36
Figura 5 - Detalhes do reator para deposição de filmes por plasma frio: (a) serra fita, indicada por seta, dentro do reator para deposição; (b) aparato para evaporar reagentes líquidos; (c) armadilha de nitrogênio líquido e o transdutor de pressão baratron. Foto: Washington Luiz Esteves Magalhães.....	37
Figura 6 - Cortadeira utilizada para o preparo dos corpos de prova.....	40
Figura 7 - Corpos de prova obtidos após o corte da serra fita evidenciando as diferentes colorações devido a deposição do filme de TiN.....	40
Figura 8 - Lixamento para retirada das rebarbas dos corpos de prova.....	41
Figura 9 - Tribômetro linear recíproco utilizado para os ensaios de tribologia.....	44
Figura 10 - Transporte da tora para o desdobro.....	46
Figura 10a - exemplo de medidas das espessuras ao longo da tábua realizada a cada 20 cm de distância de uma medida a outra.....	47
Figura 11 – Morfologia da serra de fita de aço carbono utilizada comercialmente, fornecida pela empresa Starret. (a) aumento de 1.000x (b) aumento 3.000x.....	48
Figura 12 - Elementos presentes na superfície da serra de fita de aço carbono identificados por EDS.....	49
Figura 13 – Morfologia da serra de fita de aço carbono submetida ao tratamento 1: 20 sccm de N ₂ , temperatura do banho de TIPT 40 °C e tempo de deposição de 30 min. (a) aumento de 1000x (b) aumento 3.000x.....	50

Figura 14 - Elementos presentes na superfície da serra de fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 1: 20 sccm de N ₂ , temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio 40 °C e tempo de deposição de 30 mim.....	50
Figura 15 – Morfologia da serra de fita de aço carbono submetida ao tratamento 2: 20 sccm de N ₂ , temperatura do banho de TIPT 50 °C e tempo de deposição de 30 min. (a) aumento de 1000x (b) aumento 3.000x.....	51
Figura 16 - Elementos presentes na superfície da serra de fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 2, 20 sccm de N ₂ , 50 °C temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio e tempo de deposição de 30 mim.	51
Figura 17 - Morfologia da serra de fita de aço carbono submetida ao tratamento 3: 30 sccm de N ₂ , temperatura do banho de TIPT 40 °C e tempo de deposição de 30 min. (a) aumento de 1000x (b) aumento 3.000x.....	52
Figura 18 - Elementos presentes na superfície da serra de fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 3 de 30 sccm de N ₂ , 40 °C temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio e tempo de deposição de 30 mim.....	53
Figura 19 – morfologia da serra de fita de aço carbono submetida ao tratamento 4: 20 sccm de N ₂ , temperatura do banho de TIPT 40 °C e tempo de deposição de 60 min. (a) aumento de 1000x (b) aumento 3.000x.....	53
Figura 20 - Elementos presentes na superfície da serra de fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 4 de 20 sccm de N ₂ , 40 °C temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio e tempo de deposição de 60 mim.....	54
Figura 21 – morfologia da serra de fita de aço carbono submetida ao tratamento 5: 20 sccm de N ₂ , temperatura do banho de TIPT 50 °C e tempo de deposição de 60 min. (a) aumento de 1000x (b) aumento 3.000x.....	54
Figura 22 - Elementos presentes na superfície da serra de fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 5 de 20 sccm de N ₂ , 50 °C temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio e tempo de deposição de 60 mim.....	55
Figura 23 – morfologia da serra de fita de aço carbono submetida ao tratamento 6: 30 sccm de N ₂ , temperatura do banho de TIPT 40 °C e tempo de deposição de 60 min. (a) aumento de 1000x (b) aumento 3.000x.....	56

Figura 24: Elementos presentes na superfície da serra de fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 6 de 30 sccm de N ₂ , 40 °C temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio e tempo de deposição de 60 min.....	56
Figura 25 – Morfologia da serra de fita de aço carbono nitretada industrialmente pela técnica de PVD, a 500 °C.....	58
Figura 26 - Elementos presentes na superfície da serra de fita de aço carbono tratada pelo processo PVD, na indústria, identificados por EDS.....	58
Figura 27 - Difrátogramas das amostras sem tratamento, com os tratamentos 1-6 por plasma frio e tratada por PVD.....	61
Figuras 28 - (a) espectro de Raman para a serra fita sem tratamento e para as serras submetidas aos tratamentos 1 e 2; (b) serras submetidas aos tratamentos 3 e 4.....	64
Figuras 29 - (a) Espectro de Raman para a serra fita sem tratamento e submetidas aos tratamentos 5 e 6; (b) espectro de Raman para a serra fita sem tratamento e serra com tratamento realizado na indústria por PVD.....	65
Figura 30 - Perfil da dureza em função da profundidade de contato para a serra fita original e superfícies com tratamento 1 e 2 (a), tratamento 3 e 4 (b).....	67
Figura 31 - Perfil da dureza em função da profundidade de contato para a serra fita original e superfícies com tratamento 5 e 6 (a) e tratamento industrial (b).....	68
Figura 32 - Gráficos do coeficiente de atrito em função da distância: (a) serra original e com tratamento 1 e 2 por plasma a frio.(b).....	70
Figura 33 - Gráficos do coeficiente de atrito em função da distância: serra original e com tratamento 5 e 6 por plasma a frio (b) serra original e com tratamento feito na indústria.....	71
Figura 34: Taxa de desgaste das amostras sem tratamento, tratamento 1 – 6 por plasma frio e a serra tratada por PVD.....	72
Figura 35: Trilha de desgaste obtida na superfície da amostra submetida ao tratamento 06 após ensaio tribológico. Imagem óptica (a). Resíduos de filme dentro da trilha (b).....	73
Figura 36: microscopia óptica das trilhas na superfície das serras após o ensaio de tribologia.....	75

Figuras 37 - Espectro de Raman para a serra fita após ensaio de tribologia: (a) sem tratamento e submetidas aos tratamentos 1 e 2; (b) espectro de Raman para a serra fita sem tratamento e submetidas aos tratamentos 3 e 4.....	77
Figuras 38 - Espectro Raman para a serra fita após ensaio de tribologia: (a) sem tratamento e submetidas aos tratamentos 5 e 6 (b) espectro de Raman para a serra fita sem tratamento e serra com tratamento realizado na indústria.....	78
Figura 39 - Desdobro primário da serra fita sem tratamento.....	79
Figura 40: Superfície da tábua desdobrada utilizando a serra fita sem tratamento.....	80
Figura 41 - Desdobro primário da serra fita submetida ao tratamento 6.....	80
Figura 42 - Desdobro primário para a serra fita tratada na indústria pelo processo de PVD: 1ª tentativa.....	81
Figura 43 - Desdobro primário para a serra fita tratada na indústria pelo processo de PVD: 2ª tentativa.....	82
Figura 44 - Valores das espessuras das tábuas medidas a cada 20cm em toda sua extensão, obtidas para a serra fita sem tratamento	83
Figura 45 - Valores das espessuras das tábuas medidas a cada 20cm em toda sua extensão, obtidas para a serra fita revestida como o tratamento 06.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Terminologias da madeira serrada definida pela ABNT TB 397.....	19
Tabela 2 - Variação de espessura determinada pela ABNT PB 1560.....	20
Tabela 3 - Padronização das peças de madeiras determinada pela ABNT PB 1560.....	20
Tabela 4 - Condições utilizadas para a deposição dos filmes de TiN_x usando a técnica de plasma frio.....	39
Tabela 5 - Arquivos JCPDS para identificação das fases cristalinas por DRX.....	42
Tabela 6 - Serra fitas utilizadas no ensaio de campo.....	45
Tabela 7 - medidas da rugosidade obtidas nas superfícies endurecidas por plasma a frio.....	59
Tabela 8 - Identificação dos picos da análise de Raio – X, ângulo de cada tratamento.....	62
Tabela 9: valores da taxa de desgaste obtidos com a aplicação da carga de 1N.....	74
Tabela 10 - Diferença de espessura entre as tábuas desdobradas.....	84

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 CORTE DE MADEIRA.....	18
3.2 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO CVD E PVD.....	21
3.3 PLASMA FRIO.....	23
3.4 DEPOSIÇÃO DE TIN.....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 REATOR DE PLASMA.....	35
4.2 LIMPEZA DA SERRA FITA E DEPOSIÇÃO DE TIN _x	38
4.3 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA.....	39
4.4 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS FILMES.....	41
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	41
4.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	42
4.7 DETERMINAÇÃO DA RUGOSIDADE DO FILME.....	43
4.8 IDENTIFICAÇÃO INSTRUMENTADA.....	43
4.9 TESTE DE TRIBOLOGIA.....	44
4.10 ENSAIO DE CAMPO.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 MORFOLOGIA MAPEAMENTO QUÍMICO E RUGOSIDADE DAS SUPERFÍCIES ENDURECIDAS.....	48
5.2 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS- X.....	60
5.3ANÁLISE DE MICROSCOPIA RAMAN.....	63
5.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	66
5.5 PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS.....	69
5.6 MICROSCOPIA RAMAN NAS TRILAS DE DESGASTE.....	75
5.7 ENSAIO DE CAMPO.....	79
6 CONCLUSÃO.....	86
7 TRABALHOS FUTUROS.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

1. INTRODUÇÃO

O desdobro primário de madeiras é uma das operações de maior importância no processo de fabricação de materiais para os mais diversos fins. Nessa etapa, tem-se interesse em procedimentos simples, eficazes e de qualidade.

No processamento de uma tora de madeira, uma serra fita convencional dura em média aproximadamente 6h de trabalho; algumas serras com maior resistência e maior durabilidade podem chegar até 20h de trabalho [1]. Esse curto prazo de vida útil das serras fitas e o mercado atual exigindo produtos de maior qualidade para serras fitas, faz com que se busque cada vez mais materiais menos suscetíveis ao desgaste, e que ofereçam maiores recursos, como facilidade na manutenção, manuseio e limpeza, além de um sistema com maior durabilidade, com benefícios na economia, tempo e compatível com as necessidades técnicas impostas.

A principal fonte de interesse no estudo de ferramentas de corte é o desgaste referente à altas temperaturas, causando mudanças dimensionais, químicas, de dureza e exatidão. Estas mudanças ocorrem em razão do atrito e deformação entre a ferramenta e a peça de trabalho [2]. Durante cada passagem através da peça e o ambiente externo, a temperatura varia rapidamente, causando choque térmico na ferramenta. Esta variação de temperatura durante o corte é dissipada numa taxa mais lenta que a variação da temperatura, causando um aquecimento da ferramenta, o que pode acarretar em rachaduras e quebras [3].

A busca por materiais que resistam a meios agressivos e possuam longo tempo de vida útil tem sido de grande interesse, principalmente na área de revestimentos. Atualmente, existem inúmeras técnicas eficientes para alterar as propriedades da superfície dos mais diversos materiais. Essas técnicas de revestimentos fazem uso de plasmas, lasers, feixes de íons e feixes de elétrons como fontes energéticas para alteração estrutural ou composicional da superfície, além de atuar na deposição de filmes [4].

Esses revestimentos têm sido usados com sucesso para o incremento das propriedades tribológicas em termos de redução do coeficiente de atrito e aumento da resistência ao desgaste e até mesmo a corrosão em ferramentas de corte, além de ser uma nova alternativa para aumentar a vida útil desses materiais [4, 5]. O uso de filmes finos

tem revolucionado a indústria de ferramentas de usinagem, porém ainda existe a necessidade de aperfeiçoamento para um melhor desempenho em serviço.

Para o setor de base florestal, possíveis aplicações incluem o endurecimento de superfícies cortantes de ferramentas para desdobro, corte e usinagem em geral de madeira. Estudos realizados por Woods e Lambert (1997), compararam o desempenho das ferramentas tratadas por plasma com ferramentas que não passaram pelo tratamento [6]. O resultado mostrou que o desempenho de serras de corte com superfícies endurecidas por plasma foram melhores que as serras feitas de “aços rápidos” sem tratamento. O desgaste foi comparado por velocidade de corte, onde as ferramentas com deposição de nitretos de titânio foram mais resistentes. Porém, em altas velocidades, o desgaste foi maior, pois a superfície tratada apresentava um coeficiente de atrito maior, o que ocasionava um maior desgaste.

A deposição de uma camada nas ferramentas cortantes poderia trazer uma série de benefícios:

- Endurecimento superficial: a deposição de filmes finos de TiN_x aumenta a dureza da ferramenta propiciando uma maior resistência da ferramenta ao encontrar substâncias inorgânicas na madeira;

- Aumento da durabilidade: esta maior resistência pode representar uma maior durabilidade da ferramenta, além do que a camada depositada aumenta a resistência à corrosão;

- Menores custos de manutenção: uma maior durabilidade representa uma vida útil maior, ou seja, para realizar o mesmo volume de produção a ferramenta necessita de menos trocas para manutenção;

- Maior rendimento: a camada depositada eliminaria a necessidade de acoplamento de um gume na serra. A camada depositada teria a espessura de 0,5-2,0 μm , que é muito menor que a espessura do gume. Isto propiciaria um melhor aproveitamento no corte da madeira;

- Aumento da produtividade: com o aumento de rendimento no processamento da madeira e menos manutenção, os custos também diminuem e isto se reflete com um aumento da produtividade do processo.

O revestimento de nitreto de titânio (TiN) vem sendo uma solução para a melhoria do desempenho tribológico da ferramenta de corte desde a década de 1970 [7]. As características tribológicas dos revestimentos são definidas por diversos fatores, como a dureza do revestimento e substrato, coeficiente de atrito e a taxa de desgaste [8]. Entre os anos 70 e 80, o controle e a otimização de parâmetros permitiram a produção de camadas mais compactas, menos porosas e com espessuras mais uniformes de TiN [7]. Muitas técnicas, como “magnetron sputtering”, deposições por feixe de ions, plasma, PVD (*Physical Vapor Deposition*) e CVD (*Chemical Vapor Deposition*) têm sido usadas para crescer filmes finos de TiN.

Qi Z. B. et al (2013) determinaram as propriedades tribológicas e mecânicas para filmes de nitreto de alumínio e titânio depositados por metalização iônica por arco catódico e encontraram valores encontrados para o coeficiente de atrito na faixa de 0,78 a 0,70 e dureza entre 22,45 a 12,38 GPa [9].

Para o filme de nitreto de alumínio e titânio, Ipaz et al. (2013) encontraram o valor de 2,8 a 3,5 de coeficiente de atrito depositado por pulverização catódica, usando a razão de Ar:N₂ de 90:10 e 50:50 [10].

Mo et al (2007) estudaram a deposição por arco múltiplo da deposição de vapor e encontraram valores para o coeficiente de atrito entre 0,70 a 0,85 para o filme de TiAlN. Esses trabalhos mostraram que a escolha da técnica de deposição tem influência direta nas características tribológicas para o mesmo filme [11]. Há ainda, outros trabalhos na literatura que usam o mesmo filme de TiAlN usando diferentes técnicas que mostram a variação das características tribológicas [12 - 17].

Segundo Feil et al (2006) pequenas diferenças na razão Ar/N₂ são capazes de gerar diferenças na estrutura e estequiometria do filme formado [18]. De acordo com Roquiny et al (1999) tem sido encontradas cores para o TiN, desde cinza claro, dourado até o marrom avermelhado. A cor do nitreto de titânio depende da relação N/Ti. Quando presente na proporção estequiométrica é caracterizado pela cor dourada [19].

Cho, Jung e Boo (2012) depositaram filmes de TiO_xNy pelo método de PECVD (deposição química de vapor por descarga luminescente) variando o fluxo de nitrogênio em uma superfície de Si (100). Utilizaram como precursor o isopropóxido de titânio.

Verificaram que a dureza depende do fluxo de nitrogênio, quanto maior o fluxo de nitrogênio, maior a dureza encontrada (8 a 16 GPa) [20].

Tang et al (2014) obtiveram revestimento de TiN pela técnica de CVD utilizando o solvente TiCl_4 . O resultado mostrou que a temperatura do substrato tem grande influência na morfologia e na microestrutura do revestimento de TiN, além de influenciar na sua composição química [21].

Panon et al (2015) realizaram deposição de TiN_x por plasma 400 DC, variando o tempo de deposição. Foram identificadas bandas nos números de onda de 150 cm^{-1} , 300 cm^{-1} e 550 cm^{-1} para o TiN_x [22].

A maioria dos revestimentos tem sido realizada em superfícies de pequenas dimensões. Obter um revestimento sobre superfícies maiores, em laboratório, torna-se um desafio. Assim o objetivo desse trabalho foi depositar um filme de TiN_x em uma serra fita comercial, de comprimento igual a 4m, utilizada para o corte de madeira através da técnica de plasma frio, utilizando como precursor o tetraisopropóxido de titânio.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter um revestimento de TiN_x na superfície de serras fitas comerciais utilizadas no corte de madeira através da técnica de plasma frio de forma a melhorar seu desempenho.

2.2 Objetivos específicos

Realizar deposição de filme fino de TiN_x em serra fita de aço carbono usando como precursor o tetraisopropóxido de titânio em diferentes condições: variação do fluxo de nitrogênio, temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio e tempo de deposição.

Verificar o efeito das diferentes condições de tratamento na morfologia, composição química, rugosidade, propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes de TiN_x tomando como referência a serra original (sem tratamento).

Realizar teste em campo para avaliar, qualitativamente, o desempenho da serra fita original e de uma serra revestida com nitreto de titânio por plasma a frio em laboratório.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre os temas pertinentes ao desenvolvimento deste trabalho.

3.1 CORTE DE MADEIRA

A utilização da madeira está presente em diversas fases da história. A maioria dos objetos tem madeira ou passou por alguma etapa que tivesse utilizado a madeira. Os principais sistemas de exploração utilizam serras manuais, as motosserras, as serras a vapor, as serras pica-pau, a serra iduspan e a serra fita.

A serra fita é o sistema de corte de madeira mais usado atualmente. São serras que podem ser elétricas ou a diesel. É uma serra em forma de uma fita circular que gira em torno de dois eixos. É mais rápida no corte de madeira e mais eficaz quando comparada com outros sistemas de exploração.

Ao longo do processo de exploração ocorre muito desperdício nas diversas etapas que formam a indústria de beneficiamento dessa madeira. Desde o corte em campo dessa árvore até nas etapas de pó de serragem que é gerado no desdobro desse material. O intuito da indústria é que a operação de corte resulte em um trabalho com o mínimo de desperdício e o máximo de produtividade. Pensando nisso, existe uma necessidade de inovação tecnológica para a utilização racional da madeira, tanto em aspectos de qualidade (produtos com melhor acabamento superficial), quanto econômicos (conversão ou rendimento de madeira serrada e energia para o processamento) [23].

A otimização nos processos de transformação mecânica da madeira deve começar pelo setor de desdobro primário, aumentando o rendimento de madeira serrada, da qualidade do corte e economia no consumo de energia para o processamento [23].

A utilização de diferentes maquinários e de técnicas de desdobro evidencia a necessidade de estudos de caracterização dos diferentes processos utilizados atualmente. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas na área de aumento do rendimento da madeira serrada, tais como a seleção de toras por classe diamétricas, tratamento otimizado das toras, softwares de otimização no sistema de desdobro [23].

Néri, Furtado e Polese (2005) avaliaram o rendimento da madeira serrada da espécie de *Pinus taeda*, em três diferentes processos de desdobro primário, em serrarias na região de Lages/SC. A pesquisa tinha o objetivo de fornecer ao setor madeireiro informações importantes para o planejamento de serrarias e aquisição de maquinário de corte adequado às operações de desdobro primário da madeira de pinus. Os autores utilizaram no primeiro processo serra de fita de lâmina estreita, no segundo processo foi utilizada uma serra fita de lâmina larga e no terceiro processo foi utilizada uma serra fita dupla. Os autores analisaram os rendimentos de madeira serrada para esses três processos de corte e verificaram que os parâmetros tipo de desdobro, tipo do produto serrado e “layout” da serraria afetaram significativamente o rendimento da madeira serrada. À medida que se aumentou o diâmetro da tora diminuiu a influência no rendimento. O maior rendimento de madeira obtido foi no primeiro processo com o equipamento de serra fita de lâmina estreita com rendimento de 52,13% no desdobro [24].

A norma ABNT (TB 397) determina a terminologia da madeira serrada de coníferas provenientes de reflorestamento para uso geral. Na tabela 1 estão algumas terminologias importantes para esse trabalho.

Tabela 1: Terminologias da madeira serrada definida pela norma ABNT TB 397.

Comprimento	Maior dimensão de uma peça de madeira, medida como a menor distância entre os dois topos da peça.
Bitola	Expressão numérica das dimensões de largura e espessura de uma peça de madeira
Espessura	Menor dimensão da seção transversal de uma peça de madeira.
Largura	Maior dimensão da seção transversal de uma peça de madeira.
Madeira serrada	Madeira resultante do desdobro de toras através de cortes longitudinais por meio de serra ou outro equipamento equivalente.
Tábua	Peça de madeira de dimensão mediana e topo caracteristicamente retangular com a largura bem superior à espessura, e o comprimento bem superior à largura.

A norma ABNT (PB 1560) determina as dimensões e lotes para madeira serrada de coníferas proveniente de reflorestamento para uso geral. Nessa norma são determinadas a espessura, largura, e comprimento de cada peça formada na serraria. As variações de espessura devem ser permitidas dentro do limite da tabela 2.

Tabela 2: Variação de espessura determinada pela norma ABNT PB 1560.

Espessura nominal (mm)	Variação máxima permitida (mm)
12 a 25	3
32 a 50	4
63 a 100	6

Essa norma também padroniza as peças das madeiras formadas no desdobro, conforme indicado na tabela 3.

Tabela 3: Padronização das peças de madeiras determinada pela norma ABNT PB 1560.

Tipo da peça	Espessura nominal – e (mm)	Largura nominal – l (mm)
Caibro	$50 \leq e \leq 100$	$50 \leq l \leq 100$
Pontalete	$e = 75$	$l = 75$
Prancha ou pranchão	$e \geq 50$	$l > 150$
Pranchinha	$e = 38$	$l \geq 100$
Quadrado	$e = 25$	$l = 25$
Ripa	$e < 25$	$l < 100$
Sarrafo	$25 \leq e < 50$	$25 \leq l < 100$
Tábua	$12 \leq e < 38$	$l \geq 100$

Essa exigência de produtos com dimensões dentro da norma favorece o surgimento de diversas pesquisas na área de revestimento para melhorar a produtividade e a qualidade dos materiais desdobrados. Esses processos utilizam de inúmeras técnicas para alterar as propriedades da superfície dos mais diversos materiais.

3.2 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO CVD E PVD

As propriedades dos filmes finos utilizados para melhoria das suas superfícies de contato são diretamente dependentes dos processos de deposição. A deposição de filmes pode ser dividida em dois grupos principais. O primeiro é o crescimento a partir da superfície do substrato com as substâncias injetadas no processo. Outro processo é a deposição do filme sem reação com a superfície do substrato.

Existem diversas formas de promover reações para mudar a composição química do substrato. Uma delas é a deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD). Além do crescimento de filmes finos, esta técnica também é utilizada para crescimento de materiais com alta pureza sólidos e em pó.

Ocorre a partir de uma reação química a nível atômico ou molecular entre os gases injetados no ambiente submetido a temperaturas elevadas a partir de 900 °C, criando um recobrimento no substrato. Para temperaturas entre 300 -500 °C a ativação dos reatores pode ser feita via plasma, ou utilizando lasers operando na região do UV. A taxa de deposição é a parte mais lenta do processo e as características do filme formado dependem da velocidade de crescimento.

As principais partes desse processo são divididas em precursores, reatores e mecanismos de deposição. A primeira parte descreve a seleção dos precursores e os diferentes meios de formação do vapor e sua introdução na câmara de deposição. A segunda parte é referente à configuração do reator de CVD. A terceira parte é referente aos fenômenos que acontecem durante o processo de deposição, onde se incluem a fase gasosa, reações superficiais, difusão, absorção, dissociação das moléculas, nucleação e crescimento dos filmes. A taxa de crescimento, reações químicas e físicas durante o processo influenciam no resultado final, assim como a microestrutura, composição química e fases presentes no filme e adesão ao substrato [27].

Os precursores utilizados devem ter boa volatilidade; alta pureza; decompor sem resíduos, impedindo que haja contaminação da amostra; toxicidade mínima e estabilidade para armazenamento.

Outro processo largamente utilizado com o mesmo objetivo de criar filmes por deposição de íons, átomos ou moléculas é chamado de deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition*, PVD). É caracterizado por um conjunto de técnicas de deposição, como Evaporação Térmica e Pulverização (*Sputtering*) e Metalização Iônica. Todos utilizam uma câmara a vácuo com baixa pressão e são métodos que envolvem apenas processos puramente físicos, sem ocorrer reações com a superfície das amostras. A evaporação térmica foi o primeiro tipo de PVD utilizado. O filme é formado pela condensação do vapor no substrato.

Para alguns materiais em que a evaporação térmica não obtém bons resultados, é utilizado o processo de pulverização. É utilizado para deposição de filmes metálicos de mono e multicomponentes. É uma técnica bastante versátil que permite uma alta taxa de deposição para a maioria dos metais, alta reprodutibilidade e controle do processo. Existem diversas variações deste processo, entre eles a pulverização catódica, pulverização por radiofrequência, pulverização por fonte pulsada onde um feixe de íons forma um plasma de gás, que ao atingir o substrato, ocorrerá uma alteração da camada superficial das suas moléculas, formando o filme. Pode ser utilizado em qualquer material que suporte a temperatura do processo, entre 260 °C e 540 °C. A pulverização magnética pode ser utilizada para produção em massa de recobrimentos em formatos complexos.

A metalização iônica é um processo que envolve evaporação térmica e pulverização. É utilizado para deposição de camadas condutoras por vaporização, cobrindo uniformemente o substrato. O resultado pode variar controlando as taxas de cada metal que serão evaporados e pulverizados. A temperatura do substrato altera características como a condensação do vapor, nucleação e crescimento das camadas, promovendo cristalização e difusão do filme no substrato.

Processos ocorridos a partir da técnica PVD produzem filmes uniformes, com boa adesão, porém pode apresentar maior concentração de impurezas.

Kim et al (2014) fizeram um estudo sobre as propriedades de amostras de TiN preparadas por deposição atômica de plasma pulsado e foi constatado que quanto maior

o tempo de duração de um pulso, menor a resistividade do filme, que é causado pela oxidação quando em contato com o ar. A taxa de crescimento é inversamente proporcional a duração do pulso do plasma [28].

É proposto por Oskouei e Ibrahim (2011) um ciclo de tratamento térmico com o intuito de recuperar características de tensão em liga de alumínio coberto com TiN com 3 μm de espessura feito por deposição física à vapor (PVD). Este processo realizado à 450 °C diminuiu consideravelmente as propriedades de tração da amostra com filme comparada com outra sem filme. O rendimento desse tratamento na liga de alumínio diminuiu 78% e a força 54%. Porém após repetição do tratamento térmico na amostra com filme obteve uma melhoria de 243% no rendimento e 77% na força. Isso indica que a camada de TiN aderiu satisfatoriamente ao substrato sob carga de tração [29].

Outro trabalho feito pelo mesmo grupo [30] mostrou uma continuação do trabalho anterior. O ensaio foi realizado utilizando como substrato uma liga de alumínio 7075-T6 revestido com uma camada de 3 μm de espessura de nitreto de titânio pelo processo de PVD. As baixas propriedades de tração do material revestido causou uma redução considerável na capacidade de suporte da carga de fadiga, diminuindo em 90% a vida-útil do material. Essas propriedades foram recuperadas na amostra aplicando um tratamento térmico, significando melhorias em relação ao material sem recobrimento. As fraturas iniciaram na superfície abaixo da camada fina de TiN.

3.3 PLASMA FRIO

Há muitas discussões em relação ao real número de estado físico da matéria. Os mais conhecidos são: sólido, líquido, gasoso, plasma e condensado de Bose-Einstein. Em geral, se tem transição de fases adicionando energia no sistema. Se tivermos uma substância sólida e adicionamos energia suficiente ao sistema esta atingirá o estado líquido. Se continuarmos adicionando energia no sistema continuará as transições de fase até que se atinja o valor da energia de ionização da substância, o gás se ionizará, ou seja, suas moléculas e átomos se separarão em elétrons e íons, a qual Langmuir chamou de Plasma. O plasma é conduzido eletricamente e é de suma importância as colisões que ocorrem entre as partículas neutras e as partículas carregadas. Outro fator importante é a ionização das partículas neutras, esse fenômeno permite que o plasma permaneça em

estado estacionário. Além disso, no plasma, os elétrons e os íons não estão em equilíbrio térmico entre si [31].

Alguns fatores apresentam grande importância para a formação do plasma. O primeiro deles é o fenômeno de ionização. Nesse processo, é fundamental o fornecimento de energia necessária para que ocorra a expulsão do elétron da última camada para permitir que o átomo se ionize, tornando-o uma partícula carregada. Ao mesmo tempo em que ocorre a ionização, ocorre também o fenômeno de recombinação, ou seja, tem a junção dos elétrons e íons para formar partículas neutras. Essas partículas neutras colidem com as partículas carregadas causando a ionização do material ainda não ionizado, formando o plasma [32]. Embora o plasma tenha uma resultante neutra, esse conjunto de partículas carregadas pode ser acelerado por um campo elétrico de corrente contínua, DC. A descarga DC é realizada utilizando dois eletrodos. Quando um potencial DC alto o bastante é aplicado entre os eletrodos, um plasma de descarga luminescente é formado devido a ionização do gás. Essa descarga vai apresentar mecanismo resultante de alguns fatores, como o tipo do eletrodo, tipo de gás ou mistura gasosa, pressão interna do sistema e diferença de potencial aplicada [33, 34].

No momento em que se aplica a tensão surge uma corrente elétrica cuja intensidade é baixa. Essa corrente será proporcional à tensão aplicada. Os íons que estão sendo formados colidem com o cátodo, nessa reação há formação de elétrons secundários. O aumento de partículas no sistema faz com que as colisões aumentem, aumentando consequentemente a corrente elétrica. Porém, a voltagem torna-se limitada pela impedância de saída da fonte de potência. Esse regime de descarga elétrica é conhecido como descarga de Townsend [33, 35]. Ocorre a luminescência do gás quando a corrente torna-se auto-sustentada, ou seja, mais íons são formados e acelerados em direção ao cátodo até que as colisões sejam suficientes para manter a descarga elétrica. Nesse momento, ocorre o relaxamento das espécies excitadas, a impedância da descarga diminui, a voltagem cai e a corrente elétrica aumenta. Esse regime é chamado de descarga subnormal [33]. Esse tipo de descarga apresenta densidade de corrente muito baixa, esse fator faz com que não tenha energia suficiente para aquecer a amostra, não sendo assim de interesse para materiais metálicos. Já a descarga normal apresenta uma densidade de corrente maior e não envolve totalmente o cátodo devido ao bombardeamento não ser uniforme em toda a superfície, mas sim nas regiões próximas a bordas ou nas superfícies que apresentam irregularidades [33, 35]. Esse fator faz com que não ocorra o tratamento

uniforme da amostra. Aumentando a potência transferida ao plasma, ocorre o aumento do bombardeio sendo maior na área de recobrimento do eletrodo. Tais regimes podem ser visualizados na curva característica de corrente-voltagem de uma descarga luminescente, representado pela figura 1.

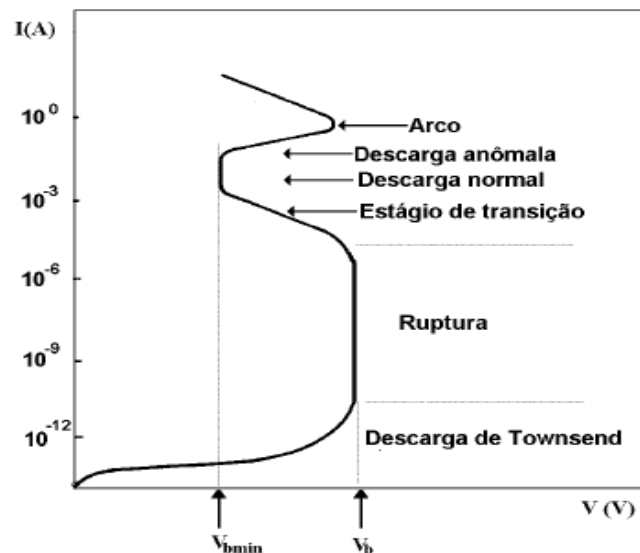


Figura 1: Curva característica de corrente x tensão de uma descarga luminescente [31].

Com altas correntes ocorre a formação de micros arcos. Uma alternativa para a eliminação desses micros arcos é o uso de fonte de corrente contínua com tensão pulsada [33]. Essas fontes são conversores que apresentam uma correção de pulso quadrado em sua saída. Assim, a potência fornecida no plasma é controlada pelo tempo do pulso ligado, o restante é o tempo desligado, e nesse intervalo, a tensão de saída é desligada.

Na superfície do cátodo podem ocorrer os seguintes fenômenos como: reflexão do íon resultando uma neutralização no processo, surgimento de elétrons secundários devido ao bombardeamento das espécies iônicas. Dependendo da energia do íon (100 a 1000 eV) pode ocorrer sua implantação no substrato, além de poder causar rearranjo microestrutural do substrato, aquecimento do material ou ainda pode causar emissão de ondas de choque no material [36].

No plasma existem dois importantes tipos de processo de descarga: o de baixa pressão e o de alta pressão [31]. As descargas de baixa pressão são caracterizadas por terem a temperatura dos elétrons (T_e) muito mais alta que a temperatura dos íons e também pela densidade de partículas (n) que está no intervalo de 10^8 a 10^{13} cm^{-3} . Além disso, na descarga de baixa pressão são as partículas carregadas que mantêm a descarga e o processo. Já nas descargas de altas pressões, as T_e estão no intervalo próximos das dos íons e densidade de partículas entre 10^{14} e 10^{19} cm^{-3} [31, 35].

Os plasmas estão ligados à superfície por uma fina camada carregada positivamente denominada bainha [31]. Como a velocidade dos elétrons é cerca de cem vezes a velocidade dos íons, os elétrons não são confinados e são perdidos para as paredes próximas. Esse excesso de cargas positivas cria um campo elétrico.

A polimerização por plasmas é um tipo específico da química do plasma que envolve reação entre espécies do plasma, entre o plasma e a superfície e entre as espécies da superfície [37]. Nesse processo um vapor de monômero orgânico é injetado num plasma de gás inerte. Esse monômero pode ser introduzido no reator a baixa pressão e antes da descarga como uma carga. O argônio ou então um vapor orgânico pode ser utilizado como gás inerte do processo, para que em seguida essa mistura possa ser depositada na superfície [31,35,37]. As classes mais comuns empregadas na polimerização por plasma são: hidrocarbonetos, hidrocarbonetos contendo grupos polares, fluorcarbonetos, monômeros contendo silício e organometálicos [37].

As propriedades de diversos materiais podem ser alteradas com eficiência utilizando a técnica do plasma frio. Possíveis aplicações incluem o endurecimento de superfícies cortantes de ferramentas para desdobro, corte e usinagem em geral de madeira, principalmente para o setor de base florestal. O aumento na dureza das ferramentas permite a alta durabilidade, os menores custos de manutenção, o aumento da produtividade e maior rendimento. A técnica pode ser usada para tratamento de superfície de pisos de madeira ou derivados de madeira, visando à melhoria de propriedades como a dureza para resistir melhor ao risco, aumentar a resistência ao intemperismo (raios UV e água), aumento da repelência à água, ou até mesmo aumentar a adesão a produtos de acabamento (tintas e resinas diversas). Além disso, pode também ser aplicado no tratamento de superfície de papel para aumentar a resistência mecânica e também modificar a sua hidrofobicidade, resistência ao intemperismo, aumento da dureza ou

resistência à abrasão. Muitas outras aplicações poderão surgir e dependerão da criatividade e adaptação da técnica [38].

3.4 DEPOSIÇÃO DE TiN

O filme de nitreto de titânio (TiN) é amplamente estudado para revestimento de materiais devido à sua dureza, biocompatibilidade, resistência ao desgaste corrosivo e mecânico. Revestimentos de nitreto de titânio possuem excelente resistência à corrosão e à erosão, alta temperatura de sublimação, dureza elevada e boas propriedades ópticas e eletrônicas. São utilizados em dispositivos microeletrônicos e para melhorar o desempenho e prolongar a vida útil de ferramentas de corte. Filmes finos de TiN são utilizados como revestimento protetor resistente à corrosão. Muitas técnicas, como “magnetron sputtering”, deposições por feixe de ions, plasma, PVD e CVD têm sido usadas para crescer filmes finos de TiN.

Segundo Feil et al (2006) pequenas diferenças na razão Ar/N₂ são capazes de gerar diferenças em sua estrutura e estequiometria do filme formado. Segundo os autores, a variação dos parâmetros permite modificar a taxa de deposição, bem como alterar as propriedades físicas dos filmes, como, por exemplo, relação estequiométrica do nitrogênio e do titânio [18].

Os filmes de TiN podem ter diferentes colorações, dependem da fase presente, da composição química e da espessura do filme. De acordo com Roquiny et al (1999) tem sido encontradas cores para o TiN desde cinza claro, dourado até o marrom avermelhado. A cor do nitreto de titânio depende da relação N/Ti. Quando presente na proporção estequiométrica é caracterizado pela cor dourada [19].

Os primeiros trabalhos realizados com filmes finos de TiN demonstraram que pode ser aplicado como agente protetor contra corrosão [39, 40]. A deposição de TiN gera micro-poros durante a deposição, diminuindo o tempo de vida do material ao ser exposto a processos de corrosão. Para contornar este efeito começaram a ser estudados revestimentos com multicamadas que, em comparação com os revestimentos de uma única camada, apresentam propriedades mecânicas melhores e menor porosidade [41, 42].

A principal técnica utilizada para deposição de revestimentos é a técnica de “magnetron sputtering” ou pulverização catódica [43]. É possível ter controle da taxa de deposição e estrutura cristalina. Para obter revestimentos menos porosos a energia dos íons de nitrogênio e titânio devem ser bem controlada.

Ligas de titânio e nitrogênio podem também ser misturadas a outros elementos e melhorar, assim, as propriedades do revestimento de criar multicamadas com nanômetros de espessura, como [Ti-Al/Ti-Al-N]_n. O alumínio é adicionado pela necessidade de superar a oxidação para temperaturas acima dos 700 °C, onde há uma diminuição na dureza e resistência a corrosão de substratos de aço [44]. Resultados obtidos pela técnica de raios X mostraram que a cobertura em multicamadas de TiAl/TiAlN tem estrutura tetragonal e as multicamadas são não-isoestruturais. Foram obtidas melhorias de 26%, 63% e 33% nas características mecânicas, tribológicas e propriedades de adesão, respectivamente. Esse aumento na dureza se deve às diferentes formações nas camadas e ao número de interfaces, que agem como obstáculos para rachaduras. A presença do alumínio resulta numa diminuição do tamanho dos grãos e rugosidade da superfície.

Subramanian et al (2011) realizaram um estudo comparativo entre os filmes de TiN, TiON, TiAlN como revestimento de superfície para bio implantes utilizando a técnica de “magnetron sputtering” utilizando a combinação de Ti, Ti-Al e Ar e N para a desgarga. Nesse trabalho foi usado como substrato CP-Ti, potência de 200W, temperatura de 400 °C do substrato. O espectro de Raman para TiN, TiON, TiAlN foi encontrado na faixa de 100 a 1100 cm⁻¹. Para o filme de TiN, o autor identificou bandas para o íon de titânio na região de 150 – 350 cm⁻¹ e para o nitrogênio na região de 550 – 650 cm⁻¹. Foram identificados os espectros de primeira ordem para o TiN em 246 cm⁻¹ e 638 cm⁻¹. Picos característicos para o TiO₂ (rutilo) em 148 cm⁻¹ e 518 cm⁻¹ foram encontrados coexistindo com o filme de TiON. Bandas em 200 cm⁻¹, 398 cm⁻¹ e 641 cm⁻¹ indicam a presença desses filmes de TiON e TiO₂ coexistindo. Um pico em 266 cm⁻¹ e outro em 650 cm⁻¹ foram observados para o espectro de Raman do TiAlN [45].

Chen et al (1994) prepararam filmes de TiN pelo método “RF sputtering” usando como substrato o aço 1008 AISI. Foram realizados quatro tratamentos, mantendo a temperatura constante de 500°C, o RF em 200W e a pressão 10mTorr, e variando a razão entre Ar/N₂ nas seguintes condições 50/50, 80/20, 10/90 e 80/20. Os tempos de deposição foram de 3 horas (razões de 50/50, 80/20) e 1 hora (razões de 10/90 e 80/20) [46]. Os

picos encontrados por Chen et al (1994) estavam localizados aproximadamente em 225cm^{-1} , 310cm^{-1} e 540cm^{-1} , esses valores correspondem ao espectro de primeira ordem da microscopia de Raman. Os autores observaram que quanto maior a concentração de nitrogênio, maior é a intensidade óptica no Raman. Uma amostra com menor quantidade de N_2 terá uma menor intensidade do sinal porque terá menor vibração dos átomos de nitrogênio.

Cho, Jung e Boo (2012) fizeram um estudo das características dos filmes de TiO_xN_y variando o fluxo de nitrogênio pelo método PECVD depositado em uma superfície de Si (100). Os autores mantiveram constantes o fluxo de Argônio em 100 sccm, a temperatura do substrato em 500°C , 300W de potência e tempo de deposição de 30 minutos. Nesse trabalho foi usado como percussor o isopropóxido de titânio. O autor utilizou os fluxos de 0 sccm, 20 sccm, 40 sccm, 60 sccm, 80 sccm e 100 sccm nitrogênio nos ensaios. Foi observado que a dureza depende do fluxo de nitrogênio, isto é, quanto maior o fluxo de nitrogênio, maior a dureza encontrada pelos autores, ficando entre 8 e 16 GPa [20].

Panon et al (2015) realizaram deposição de TiN_x por plasma 400 DC, utilizando 800W de potência, temperatura do substrato em 250°C e variando o tempo de deposição em 1, 2, 10 e 20 minutos. Os autores encontraram bandas nos números de onda de 150cm^{-1} , 300cm^{-1} e 550cm^{-1} para o TiN_x [22].

Tang et al (2015) estudaram o comportamento da oxidação em filmes de TiN obtidos pela técnica do CVD. Nesse experimento os autores depositaram filmes de TiN em aço inoxidável 310S. As condições usadas foram: temperatura do substrato 800 e 850°C , o solvente usado foi o TiCl_4 , o fluxo de N_2 foi 1200 sccm e o período de deposição de 2,5 horas. Os filmes foram caracterizados utilizando as técnicas de MEV, raios – X e espectroscopia Raman. As imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura mostraram que conforme aumenta a temperatura de 800°C para 850°C ocorre formação de grãos com maiores diâmetros. Na temperatura menor os grãos formados são próximos a $0,6\text{ }\mu\text{m}$ e na temperatura maior, de $1\text{ }\mu\text{m}$. Foi observado que a espessura do filme aumenta com a temperatura. A espessura para o filme de 800°C ficou em $3\text{ }\mu\text{m}$ e na temperatura de 850°C , em $7\text{ }\mu\text{m}$. A diferença em 50°C no aquecimento do substrato dobra a camada do filme formado [47].

Zhou et al (2014) estudaram a microestrutura, dureza e comportamento a corrosão de filmes produzido por deposição física de vapores por feixe de elétrons (EB-PVD) de Ti/TiN. Nesse trabalho foi depositado filmes de Ti/TiN em pás do compressor marítimos para aumentar a vida útil desse material, o qual está exposto a intempéries e corrosão. O autor comparou filmes produzidos com 3 camadas diferentes de Ti/TiN (10nm/40nm, 20nm/80nm, 30nm/80nm) com filmes produzido com TiN. A camada de TiN foi suprimida com a adição do Ti metálico na subcamada. A resistência a corrosão foi maior nos substratos que tiveram a subcamada de Ti do que naqueles que tiveram apenas a deposição de TiN. Aumentando ainda a quantidade de Ti na camada, os testes indicaram melhora na resistência a corrosão. Comparando a dureza dessas camadas, o autor identificou que os tratamentos que apresentaram a subcamada de Ti tiveram uma maior dureza dos que os tratamentos só com TiN. Aumentando a espessura da deposição de Ti, a dureza diminuiu de 34,1 GPa para 31,7GPa [48].

Tang et al (2014) caracterizaram filmes de TiN obtidos por CVD utilizando diferentes temperaturas em substrato de aço 310S, utilizando o sistema formado pela mistura de N₂, H₂ e TiCl₄. O autor utilizou temperaturas de 750 a 950⁰C e fez a caracterização utilizando as técnicas de MEV, difração de raios-x e microscopia Raman. O resultado mostrou que a temperatura do substrato tem grande influência na morfologia e na microestrutura do revestimento de TiN, além de influenciar na composição química do revestimento de TiN [21].

De acordo com a técnica utilizada para a deposição dos filmes, estes podem apresentar diferentes propriedades tribológicas e mecânicas. As propriedades tribológicas são o estudo do atrito, do desgaste e da lubrificação. Esse tema foi motivo de estudo de diversos trabalhos na literatura [49 -52]. Yamaguchi (apud Reis, 1999) definiu desgaste como sendo a perda progressiva de material devida ao movimento relativo entre a superfície e a substância com a qual entra em contato [53]. Esse desgaste pode ser de quatro tipos principais: desgaste por adesão, desgaste por abrasão, desgaste por fadiga e desgaste por tribocorrosão [54]. O desgaste adesivo apresenta altas taxas de desgaste e um coeficiente de atrito elevado e instável. Nesse tipo de desgaste ocorre uma forte pressão de contato entre as superfícies, podendo ocorrer deformação plástica do material nas saliências ou pontos de contato de deslizamento entre elas, fazendo com que ocorra maior resistência ao seu movimento relativo. No desgaste por abrasão, ocorre a formação de sulcos a partir do deslizamento relativo da superfície de maior dureza e rugosidade na

superfície contrária. O desgaste abrasivo pode ser com dois ou três corpos. No desgaste com dois corpos as partículas de maior dureza são mantidas fixas atuando sobre as superfícies de desgaste como uma ferramenta de corte. A partícula de maior dureza sulca a superfície de dureza menor. No desgaste abrasivo a três corpos as partículas não estão fixas, e apresentam movimento de rolamento entre as superfícies. Esse tipo de desgaste é dez vezes mais lento que o desgaste a dois corpos, pois ocorre competição entre outros mecanismos, tipo o adesivo. Já no desgaste por fadiga ocorre a formação de trincas e descamação do material devido a repetição de aplicação da carga sobre uma superfície sólida, fazendo com que ocorra a formação de trincas. Essas trincas podem ter origem na superfície do material ou na subsuperfície. E por último, no desgaste por tribocorrosão ocorre a deterioração do material causada pelo efeito sinérgico da corrosão e do desgaste.

Jeon (2014) estudou as características tribológicas dos revestimentos de TiN, TiC e TiC/TiN depositados em aço pela metalização iônica por arco catódico. O teste tribológico foi realizado usando diferentes cargas (entre 1.1 até 6.7 kN), velocidades (0,5 até 3,5 m/s) e como contra corpo foi usado o aço AISI 3135 com dureza entre 87 – 91 Rockwell. Para estudar o efeito da carga nos revestimentos, o autor manteve a velocidade de 1 m/s constante. Para o aço sem revestimento, foi observado que quanto maior a carga aplicada, maior também o coeficiente de atrito dessa amostra. Para as amostras revestidas com TiN, TiC e TiC/TiN, quanto maior a carga aplicada menor o coeficiente de atrito nas amostras revestidas. Para o revestimento de TiN com carga de 1,1 kN o valor de coeficiente de atrito foi próximo a 0,14, para carga de 3,3 kN o valor foi de 0,12 e a carga de 6,7 kN o valor do coeficiente de atrito foi próximo a 0,11 para o TiN. A multicamada de TiC/TiN apresentou menor coeficiente de atrito com o aumento da carga, ficando entre 0,1 – 0,115. Jeon (2014) estudou também o efeito da carga na espessura da trilha gerada. Para o aço sem revestimento, quanto maior a carga aplicada maior a espessura da trilha gerada. Para as amostras revestidas o autor notou que as trilhas permaneceram inalteradas, ou seja, com a mesma espessura inicial mesmo com o aumento da carga aplicada [8].

Munteanu e Vaz (2006) estudaram a influência da quantidade de nitrogênio nas propriedades dos filmes de TiNx. Os filmes foram depositados utilizando a técnica de magnetron sputtering em aço rápido (AISI M2). Nesse trabalho foram preparados filmes com 100 % de titânio (filme 1) e depois variando a quantidade de nitrogênio em 2%, 4%, 8%, 20%, 30%, 45%, 50% 52% e 55%. Os autores encontraram para baixa porcentagem de nitrogênio a fase α -Ti identificada pela difração de raio-x. De 20 a 30% foi encontrada

a fase ϵ -Ti₂N. Com o aumento da porcentagem de nitrogênio passa a ser dominante a fase δ -TiN. Com relação a dureza, os autores encontraram para o filme 1 (camada 100% titânio) um valor de 8 GPa, passando para 27 GPa em superfícies com 30% de nitrogênio [55].

Zhou et al. (2014) estudaram a dureza de filmes produzido po EB-PVD de Ti/TiN. O autor comparou filmes produzidos com 3 camadas diferentes de Ti/TiN (10 nm/40nm, 20nm/80nm, 30nm/80nm) com filmes produzido com TiN. A camada de TiN foi suprimida com a adição do Ti metálico na subcamada. Comparando a dureza dessas camadas, o autor identificou que os tratamentos que apresentaram a subcamada de Ti tiveram uma maior dureza dos que os tratamentos só com TiN. Aumentando a espessura da deposição de Ti, a dureza diminuiu de 34,1 Gpa para 31,7 Gpa [48].

Weber et al (1997) depositaram filmes de TiN usando como precursor o tetraisopropóxido de titânio pela técnica ECR – plasma. Os autores variaram a temperatura do substrato de 100° C até 450° C e variaram também a temperatura do tetraisopropóxido de titânio. O filme formado foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios X, resistividade e espectroscopia de massa. Os autores observaram que a variação da temperatura do precursor tem influência na qualidade do filme formado. Quanto maior a temperatura do banho de tetraisopropóxido de titânio maior a taxa de deposição do filme [56].

Cademartori et al (2014) estudaram o incremento da adesão superficial da madeira por meio do plasma frio. Os autores consideraram quatro tempos de descarga luminescente (5, 15, 30 e 45s) e uma potência de 100 W. A deposição foi realizada no reator cilíndrico de plasma frio. Foram colocadas dentro do reator, peças de madeira com dimensões de (25 x 20 x 20) mm e foi dada uma descarga utilizando um fluxo de 0,032 m³s⁻¹ de gás hélio. Foram realizados ensaios de molhabilidade das amostras tratadas e não tratadas por plasma. Os tratamentos de plasma a frio incrementaram significativamente a molhabilidade da superfície das peças de madeiras. A hidrofilicidade da superfície aumentou conforme a elevação no tempo da descarga luminescente [57].

Cademartori et al (2015) estudaram uma alternativa para aumentar a deposição de nanopartículas de sílica na superfície de lâminas de madeira através da técnica de plasma frio. O tratamento por plasma a frio foi realizado em um reator a baixa pressão e

alimentado por uma fonte de potência de radiofrequência. A potência utilizada para a descarga foi de 100 W e um tempo de 300 segundos sob uma atmosfera inerte de argônio. O material utilizado neste estudo consistiu em lâminas de madeira de carvalho (*Quercus spp.*) cortadas em amostras com (2,5 x 5,0) cm. Posteriormente, as amostras não tratadas e tratadas por plasma a frio foram imersas em uma suspensão de nanosílica a 1%. A influência do tratamento por plasma a frio foi avaliada por meio de um estudo morfológico a partir de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FE-SEM). As diferenças na morfologia das amostras não tratadas e tratadas foram suficientes para comprovar a influência significativa do tratamento por plasma a frio na deposição das partículas de nanosílica. As amostras tratadas por plasma apresentaram a formação de filmes sob a sua superfície, enquanto que nas amostras não tratadas observaram-se pontos isolados com aglomerados de nanosílica [58].

Magalhães e Souza (2002) depositaram através da técnica de plasma frio os precursores: etileno, acetileno, 1 buteno e vapores de acetato de vinila para tornar a madeira hidrofóbica. Os autores utilizaram a madeira de *Pinus* (*Pinus caribaea hondurensis*), em uma amostra de (0.5 x 2.0 x 2.0) cm, durante um tempo de deposição de 30 minutos com um fluxo de gás de 60 sccm. Esses tratamentos deixaram a madeira de *Pinus* hidrofóbica. O melhor resultado obtido foi utilizando como precursor o 1-buteno, embora o tratamento por plasma da superfície tenha resultado em repelência da água e permanência da permeabilidade ao vapor de água [59].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho foram realizadas deposições de TiNx em serras - fita de uso comercial usando a técnica do plasma frio, visando obter serras com melhores desempenhos no desdobro primário.

Neste capítulo estão descritos os materiais utilizados para a deposição, o método utilizado no preparo das amostras de serras – fita e como os recobrimentos de TiNx foram caracterizados usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise da composição química, difração de raios X, espectroscopia Raman, medidas de dureza, rugosidade e testes de tribologia.

Neste trabalho foram utilizadas serras fita inteiras, fornecidas pela empresa Starret. Essa serra fita é feita de aço carbono 1045 com dentes temperados e corpo flexível, possui 0,04 mm de comprimento, 1 mm de espessura e 35 mm de largura, conforme mostra a figura 2. Essas serras foram utilizadas para o desdobro primário de madeira após o recobrimento com TiNx.



Figura 2: Serra fita comercial de aço carbono 1045 com comprimento de quatro metros.

4.1 REATOR DE PLASMA

Para realizar a deposição dos revestimentos sobre a serra inteira foi utilizado um reator de plasma frio, disponibilizado pelo laboratório de Tecnologia da Madeira da Embrapa Florestas (figura 3).



Figura 3: Equipamento utilizado para o tratamento superficial: (a) vista geral do reator de plasma, (b) câmara do reator. Foto: Washington L. E. Magalhães.

Esse reator de plasma possui forma cilíndrica de 50 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura e foi construído em aço inoxidável austenítico tipo AISI 304 (figura 3b). Através do painel de controle (figura 4), pode-se monitorar e controlar a pressão da câmara, a vazão de gases e a potência transmitida para o processo [20].

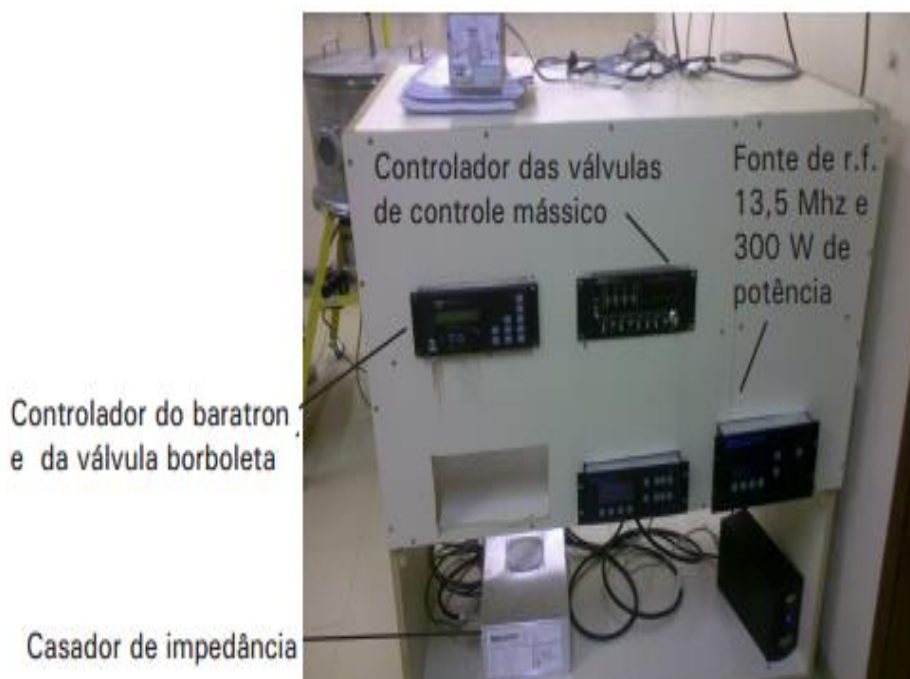


Figura 4: Painel de controle do reator para o tratamento superficial. Foto: Washington L. E. Magalhães.

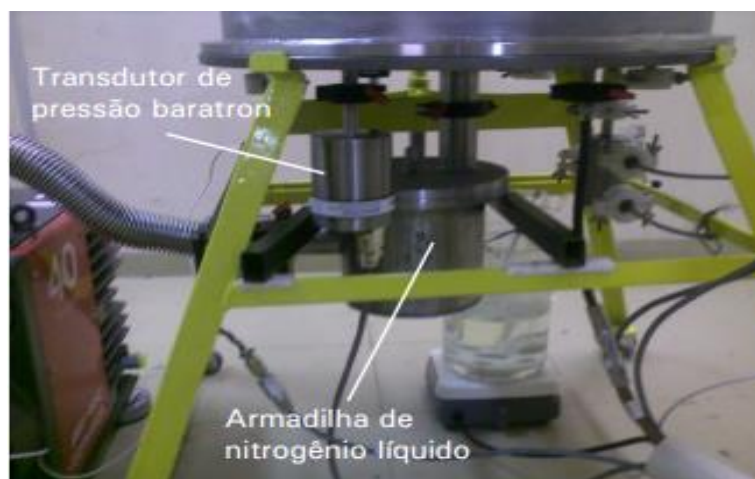
O substrato fica apoiado sobre um eletrodo aterrado e em contato com o plasma gerado conforme mostra a figura 5a. Para transmitir a energia com alta frequência (RF), um condutor entra em contato com o eletrodo, passando através de um cabo isolado dentro do reator para não haver vazamento de RF. São admitidos os gases Ar e N₂ com controle da vazão mássica pelos controladores, e também os vapores dos líquidos de isopropóxido de titânio, através do misturador de gases (figura 5b). Essa mistura ocorre através dos diversos orifícios com flange que permitem a entrada desses gases no reator. Esses orifícios estão localizados na parte inferior do reator e permitem a entrada de energia r.f., medida da pressão com transdutor tipo baratron, da válvula para quebra do vácuo, além de um orifício central com flange que é empregado para evacuação da câmara sendo conectado à armadilha de nitrogênio líquido (figura 5c) e esta à bomba de vácuo. Os gases são distribuídos uniformemente no interior do reator através de um anel distribuidor.



(a)



(b)



(c)

Figura 5: Detalhes do reator para deposição de filmes por plasma frio: (a) serra fita, indicada por seta, dentro do reator para deposição; (b) aparato para evaporar reagentes líquidos; (c) armadilha de nitrogênio líquido e o transdutor de pressão baratron. Foto: Washington Luiz Esteves Magalhães.

4.2 LIMPEZA DA SERRA FITA E DEPOSIÇÃO DE TiN_x

A extremidade da serra fita foi aberta usando uma policorte da marca Motomil. Em seguida essa serra foi lavada com sabão comum e esponja de aço para tirar sujeiras maiores, tais como gorduras e pós. Depois de seca com papel, a serra passou por uma segunda limpeza em um banho com acetona para tirar as sujeiras menores que pudessem estar na superfície da serra. Após esse procedimento de limpeza a serra foi levada a estufa para secagem total, evitando assim a corrosão do material antes do tempo.

Para o tratamento superficial a serra fita foi colocada dentro do reator de plasma. O reator foi fechado e foi realizada uma descarga usando o gás argônio durante 30 minutos para retirar as possíveis sujeiras remanescentes na superfície, além de efetuar um pré-aquecimento na serra preparando a sua superfície para a deposição da mistura de vapor de tetraisopropóxido de titânio (TIPT) e nitrogênio gasoso. As condições utilizadas para o revestimento da serra com um filme de TiN_x foram definidas tendo como base os trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa .

Para realizar as deposições foram mantidos constantes os parâmetros:

- Quantidade de argônio em 49.9 sccm (cm^3/min);
- Abertura da bomba de vácuo em 100% aberta, vácuo obtido de 10^{-1} torr;
- Potência – 290 W;

Com o objetivo de verificar a influência da temperatura de banho TIPT, tempo de deposição e teor de nitrogênio na obtenção dos filmes de TiN_x , foram realizados 6 tratamentos. Nos tratamentos 1 e 2 foram mantidas constantes a quantidade de nitrogênio e o tempo de deposição, variando a temperatura do banho de TIPT, sendo de 40 °C no tratamento 01 e de 50 °C no tratamento 02.

Nos tratamentos 03 e 04 foi mantida constante a temperatura do banho do TIPT e o tempo de deposição e a quantidade de nitrogênio introduzida no reator foram variados. No tratamento 03 utilizou-se 30 sccm de N_2 e tempo de deposição de 30 minutos. E no tratamento 04 utilizou 20 sccm de N_2 e tempo de deposição de 60 minutos.

Nos tratamentos 05 e 06 foi utilizado um tempo de deposição de 60 minutos, variando a quantidade de N₂ e a temperatura do banho de TIPT. No tratamento 05 foi utilizado 20 sccm de N₂ e temperatura do banho de 50 °C e no tratamento 06 foi utilizado 30 sccm de N₂ e temperatura do banho de 40 °C.

Para uma melhor visualização na tabela 4 estão indicadas as condições utilizadas em cada tratamento. As quatro primeiras letras significam tratamento e o número em seguida indica o número do tratamento realizado, por exemplo, trat 1 significa tratamento 01.

Foi realizada também a deposição de um filme sobre a serra fita utilizando o processo “*Physical Vapor Deposition (PVD)*”, realizado na indústria Oerlikon Balzers para efeitos de comparação com os tratamentos feitos em laboratório e com a serra original. As condições utilizadas no procedimento industrial foram: temperatura de 450 °C e tempo de deposição de 45 minutos.

Tabela 4: Condições utilizadas para a deposição dos filmes de TiNx usando a técnica de plasma frio.

	Trat 1	Trat 2	Trat 3	Trat 4	Trat 5	Trat 6
Nitrogênio (sccm)	20	20	30	20	20	30
Temperatura (°C)	40	50	40	40	50	40
Tempo (min)	30	30	30	60	60	60

4.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova para realização dos ensaios foram preparados no laboratório de Propriedades Mecânicas de Superfície, localizado na Universidade Federal do Paraná. Os corpos de provas foram obtidos utilizando uma cortadeira de precisão tipo Minitom da

marca Struers (figura 6). As amostras obtidas após o corte da serra fita para cada tratamento estão mostradas na figura 7.

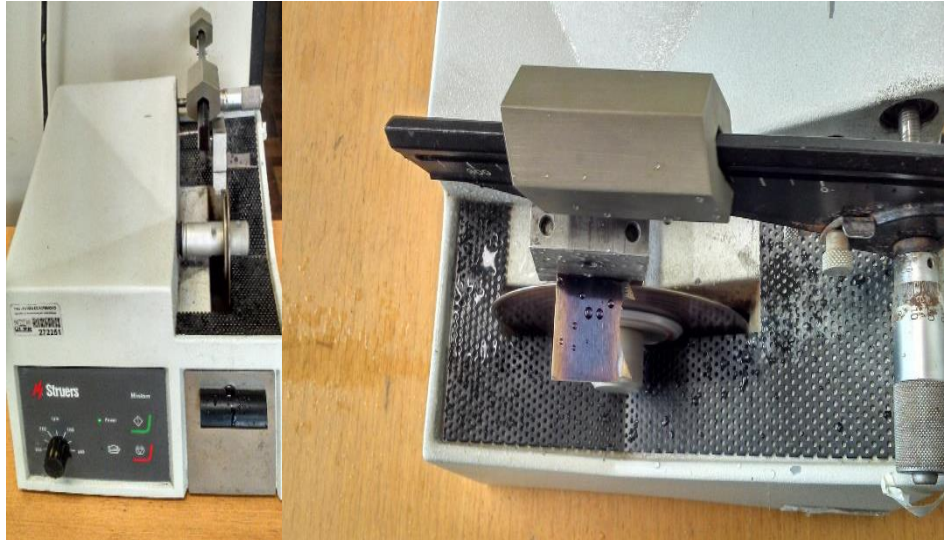


Figura 6: Cortadeira Miniton utilizada para o preparo dos corpos de prova.



Figura 7: Corpos de prova obtidos após o corte da serra fita evidenciando as diferentes colorações devido a deposição do filme de TiN.

Após o corte foi usada uma poltriz da marca Arotec (figura 8), modelo Aropol para retirada das rebarbas. Em seguida realizou-se a limpeza das amostras, que consistiu em mergulhá-las em acetona durante 15 minutos, em banho de ultrassom da marca Ultrasonic, modelo USC-700. Depois de limpas, essas amostras foram colocadas em uma estufa, a temperatura de 40 °C, durante 24 h, para secagem.

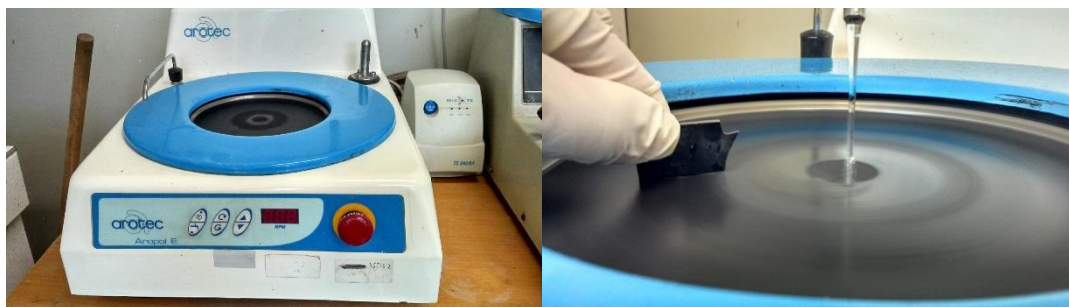


Figura 8: Lixamento dos corpos de prova após o corte para retirada das rebarbas laterais.

4.4 MORFOLOGIA/COMPOSIÇÃO QUÍMICA (EDS) DOS FILMES DE TiN_x

Para análise da morfologia e composição química dos filmes de TiN_x obtidos através de diferentes condições por deposição a plasma frio foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Jeol JSM-6360 LV, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. A composição química da superfície foi analisada utilizando um sistema de microanálise (acoplado ao MEV) de Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS – “Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy”). Após os testes de tribologia as trilhas de desgaste foram analisadas usando MEV/EDS para verificação da adesão dos revestimentos no substrato.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para a identificação estrutural da superfície obtida após o tratamento por plasma frio foi utilizada a técnica de difração de raios-X. O Laboratório de Ótica de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná dispõe de um equipamento Shimadzu XRD-7000. Neste estudo as fases de interesse, TiN_x, estão tipicamente na faixa $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Para o Ti tem-se $\mu/\rho = 202,4 \text{ cm}^2/\text{g}$ e $\rho = 4,51 \text{ g/cm}^3$, onde μ é o coeficiente de absorção do material e ρ sua densidade. Desta forma, o alcance máximo dos raios X pode ser de 1 μm até dezenas de μm e, portanto, o feixe pode possuir uma largura dezenas de vezes maiores do que o filme fino produzido, consequentemente há interação com o substrato.

Neste trabalho, a fonte de raios-X operou sob 40 kV e 20 mA contra um alvo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), na geometria θ - 2θ , com velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões JCPDS (JCPDS, 2000), indicados na tabela 5, com o auxílio do software Crystallographica Search-Match (OxfordCrysosystems, 1996-2004).

Tabela 5: Arquivos JCPDS para identificação das fases cristalinas por DRX.

Composto	Número PDF
Fe-Cr	00-034-0396
Fe	01-085-1410
Cr	03-065-3316
TiN ($\text{TiN}_{0,30}$)	00-041-1352

4.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Utilizou-se a técnica de espectroscopia Raman para o mapeamento químico das superfícies dos filmes de TiN_x obtidos por plasma a frio. Para esta análise foi utilizado um microscópio Óptico Confocal Witec alpha 300R, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Os experimentos Raman foram realizados utilizando uma configuração de 180° espalhamento convencional. Utilizou-se um laser verde, gasoso He-Ne, de comprimento de 532 nm e potência de 9 mW , com tempo de aquisição de 2 segundos e repetição de 10 vezes.

A identificação dos modos e frequências de vibração dos espectros Raman foi determinada comparando-se com dados disponíveis na literatura. Foram analisadas três regiões de cada amostra.

4.7 DETERMINAÇÃO DA RUGOSIDADE DO FILME

As medidas da rugosidade (R_a) dos filmes foram determinadas a partir dos perfis de superfície obtidas no perfilômetro mecânico Veeco - Dektak 150 do Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados - DiNE do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Com comprimento varrido de 2000 μm , velocidade de varredura de 6,66 $\mu\text{m/s}$ e ponta de diamante. A rugosidade média (R_a) é usualmente analisada em duas dimensões e a medida representa a média dos módulos das alturas dos picos e vales em relação a uma linha média. Foram realizadas 5 medidas na superfície de cada tratamento e feito a média desse valor.

4.8 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Os testes de indentação instrumentada foram realizados no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas utilizando um Nano indenter XP (MTS Instruments). A carga máxima aplicada foi de 40 g. Nas taxas de carregamento e descarregamento, o tempo para esses procedimentos foi de 10 s. Em cada local de ensaio, foram aplicados múltiplos carregamentos, onde a carga máxima em cada carregamento foi mantida por 15 s e então aliviada até 90% de seu valor final, sendo realizadas 20 indentações. O espaçamento entre as indentações foi de 100 μm . O penetrador utilizado foi uma ponta de diamante do tipo Berkovich. A dureza foi determinada utilizando o método de Oliver e Pharr e, utilizando-se para o aço carbono, coeficiente de Poisson $\nu = 0,30$. Foram usados 10 ciclos de carregamento/descarregamento no ensaio. As superfícies das amostras devem ser bem polidas e paralelas para a realização destes ensaios. Os dentes da serra são “pontagudos e curvados” de forma que não foi possível fazer as medidas nessa região. Assim as medidas apresentadas tem caráter qualitativo para fins comparativos e foram feitas em regiões próximas aos dentes.

4.9 TESTES DE TRIBOLOGIA

Os ensaios de tribologia foram realizados no Laboratório de Tribologia localizado no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná utilizando um tribômetro linear recíproco da marca CSM Instruments (figura 9). Os ensaios foram realizados a seco e a temperatura ambiente. Utilizou-se como contra corpo uma esfera de 100Cr6 com diâmetro de seis milímetros, sob carga de 3N. A velocidade de deslizamento foi 3.00 cm/s, com amplitude de 2 mm e distância integralizada de 100 m. Da mesma forma que nos testes de indentação não foi possível realizar os riscos sobre os dentes da serra. Como complementação desses resultados novos ensaios com o tribômetro foram realizados na serra fita original, na serra revestida com o filme que obteve o maior valor da dureza e na serra obtida com tratamento que apresentou o coeficiente de atrito mais baixo. Os ensaios foram realizados com uma carga menor, 1N, e tempo menor (50m) e o mais próximo possível dos dentes da serra.

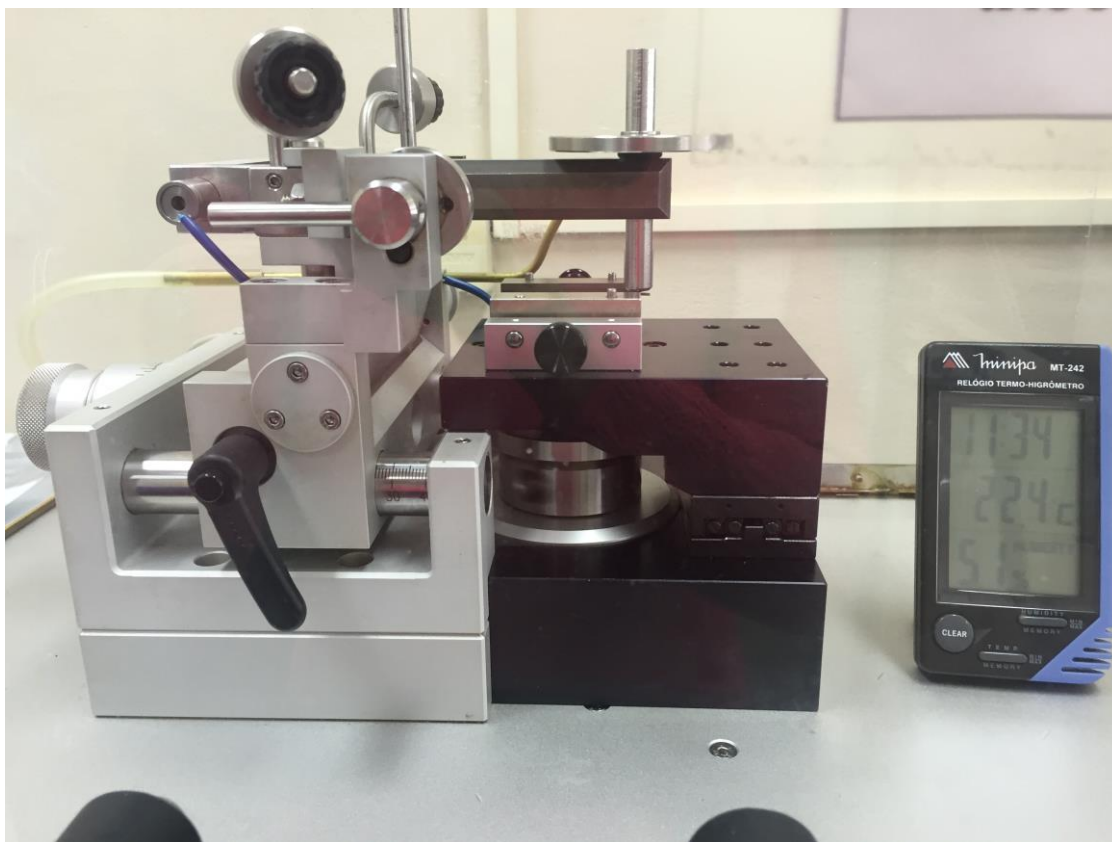


Figura 9: Tribômetro linear recíproco utilizado para os ensaios de tribologia.

4.10 ENSAIO DE CAMPO

Foram realizados desdobro primário das madeiras de **Peróba Rosa** (*Aspidosperma polyneuron*) para testar o desempenho das serras fitas em campo. Essa madeira apresenta uma densidade básica de 660 kg/m^3 , e conforme o Instituto de Pesquisa e Tecnologia, IPT, apresenta dureza janka paralela de 6776 N [IPT]. Essa espécie foi escolhida para o trabalho por dois principais motivos: primeiro, a sua elevada dureza faz com que a serra fita desgaste mais facilmente, fazendo com que uma única tora seja suficiente para o ensaio e, segundo, pela disponibilidade para uso na Universidade Federal do Mato Grosso, após apreensão do material pelo IBAMA. Esse fato limitou os ensaios de campo, pois só havia três toras disponíveis para realização dos testes. Tendo essa limitação foram escolhidas três serras fitas para realização do ensaio: serra original, serra submetida ao tratamento por plasma a frio em laboratório e a revestida industrialmente. Para cada tora foi utilizada uma serra fita. A primeira tora foi cortada com a serra fita original, sendo a referência para comparação qualitativa com as serras submetidas ao tratamento superficial. Entre os tratamentos realizados em laboratório foi escolhida para o ensaio a superfície revestida com o tratamento 06, pois esse tratamento foi o que apresentou o menor coeficiente de atrito entre todos os tratamentos realizados nas diferentes condições. A tabela 6 mostra as serras fitas utilizadas para o desdobro da madeira e as condições utilizadas para os revestimentos das serras realizadas no laboratório e industrialmente.

Tabela 6: Serra fitas utilizadas no ensaio de campo.

Ensaio de campo	Serra utilizada
1	Serra fita de aço carbono original (sem tratamento).
2	Serra fita revestida por plasma a frio com o tratamento 06: 30 sccm de N_2 , temperatura do banho de TIPT de 40°C e tempo de deposição de 60 mim.
3	Serra fita tratada na indústria por PVD.

Nesse ensaio de campo foi esperado que as serras tratadas apresentassem um melhor desempenho que a serra fita original. Ou seja, aumento da durabilidade da serra

fita em campo, da resistência da ferramenta tratada em relação a serra fita não tratada, ou ainda, com a mesma serra desdobrar um maior número de toras. Com isso é esperado a diminuição nos custos de manutenção da serraria, já que uma maior durabilidade representa uma vida útil maior, ou seja, para realizar o mesmo volume de produção a ferramenta necessita de menos trocas para manutenção e com isso o aumento da produtividade do processo.

Os ensaios foram realizados na mini serraria móvel localizada na Universidade Federal do Mato Grosso (da marca Maquinafort, modelo MSMM1).

Para cada ensaio foi utilizado uma tora. Devido ao sistema de fixação da tora na serraria foi possível desdobrar sete tábuas em cada tora. A figura 10 mostra o transporte de uma das toras utilizadas para o desdobro, com comprimento de 230 cm e diâmetro de aproximadamente 40 cm.



Figura 10 : Transporte da tora para o desdobro.

Foram medidas as espessuras de cada tábua a cada 20 cm ao longo do seu comprimento, conforme indicado na figura 10. As medidas foram feitas com um paquímetro digital com precisão de 0,01mm. As linhas em vermelho são os locais onde

as medidas foram feitas, sendo a distância entre elas de 20 cm, totalizando 11 medidas, conforme indicado na figura 10a.



Figura 10a: Exemplo de medidas das espessuras realizadas ao longo da tábua (retas vermelhas) a cada 20 cm de distância de uma medida a outra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados a seguir são relativos a características químicas, estruturais, morfológicas, tribológicas e ensaios de campo realizados nas serra fitas original, submetidas a tratamentos por plasma frio no laboratório e revestida na indústria.

5.1. MORFOLOGIA, MAPEAMENTO QUÍMICO E RUGOSIDADE DAS SUPERFÍCIES ORIGINAL E REVESTIDAS

A figura 11 mostra a morfologia do dente da serra fita comercial, tal como recebida pela empresa, sem tratamento, obtida por microscopia eletrônica de varredura. É possível observar que a amostra original apresenta trincas e superfície irregular.

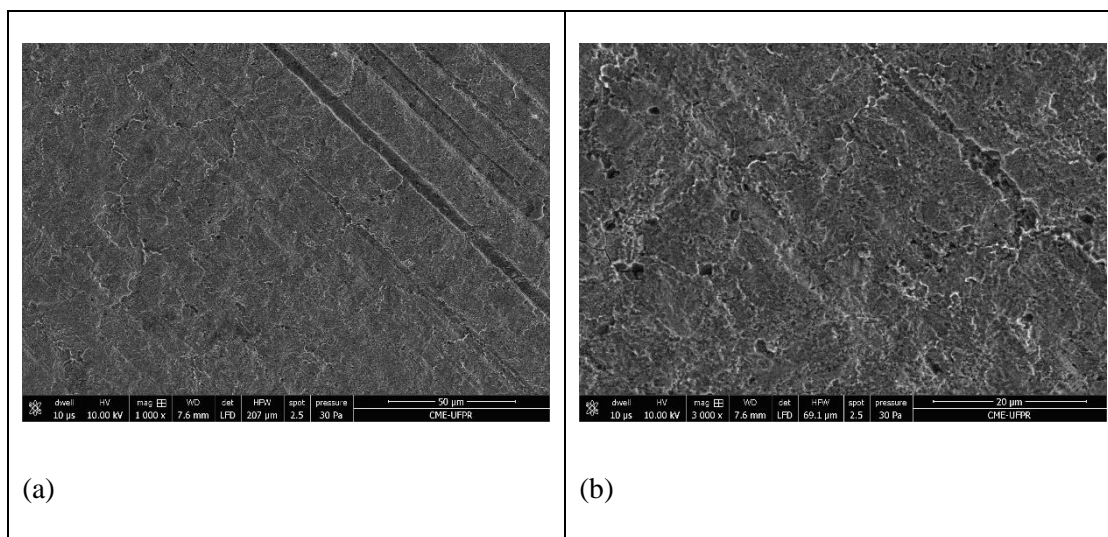


Figura 11 – Morfologia do dente da serra fita de aço carbono utilizada comercialmente, fornecida pela empresa Starret. (a) 1.000x (b) 3.000x.

O espectro de EDS da superfície sem tratamento está representado na figura 12. Conforme esperado, observa-se a presença basicamente dos elementos Fe e C na serra fita original, além dos elementos Cr e O, também presentes nesse substrato.

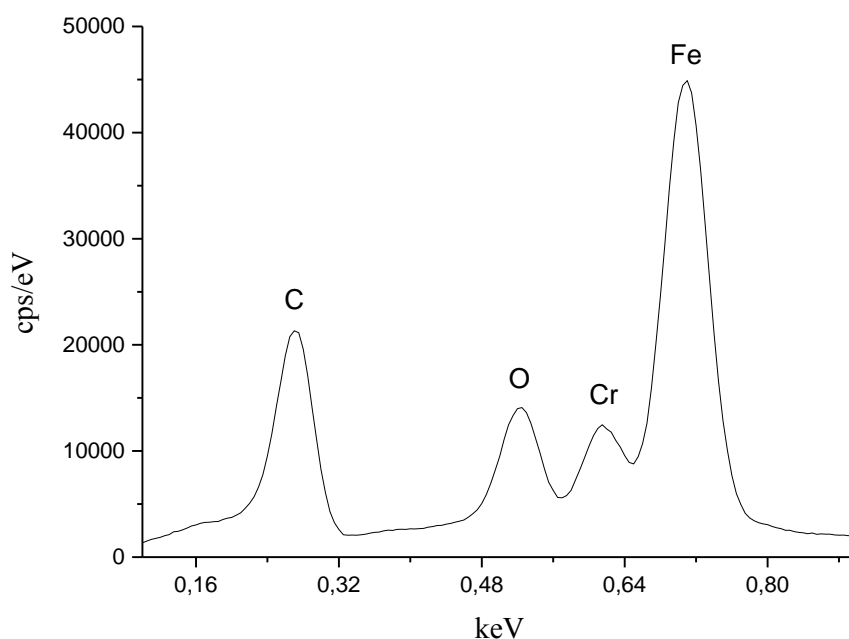


Figura 12 - Elementos presentes na superfície do dente da serra fita de aço carbono identificados por EDS.

As figuras 13 a 23 mostram a morfologia das superfícies dos dentes da serra fita após os tratamentos realizados pela técnica de plasma a frio e seus respectivos espectros de EDS.

A diferença dos tratamentos 1 e 2 (Figuras 13 e 15) está na temperatura do banho de tetraisopropóxido de titânio (TIPT). A temperatura de deposição no tratamento 1 foi de 40 °C e no tratamento 2 foi de 50 °C, mantendo-se fixas as demais condições, isto é, tempo de deposição e fluxo de N₂. Os tratamentos realizados nas serras fitas pela deposição dos filmes nestas condições produziram superfícies com morfologias levemente similares. É possível observar que a deposição do filme formado não foi suficiente para cobrir as irregularidades e trincas presentes na serra fita original, menos evidenciado no trat 02, pois este aparenta ser ligeiramente mais espesso que o obtido no tratamento 01, evidenciando o efeito da temperatura do banho de TIPT. Análises de EDS realizadas nas superfícies submetidas aos tratamentos 01 e 02 indicaram a presença do elemento N, além do C, O e Fe, presentes na serra original (Figuras 14 e 16)

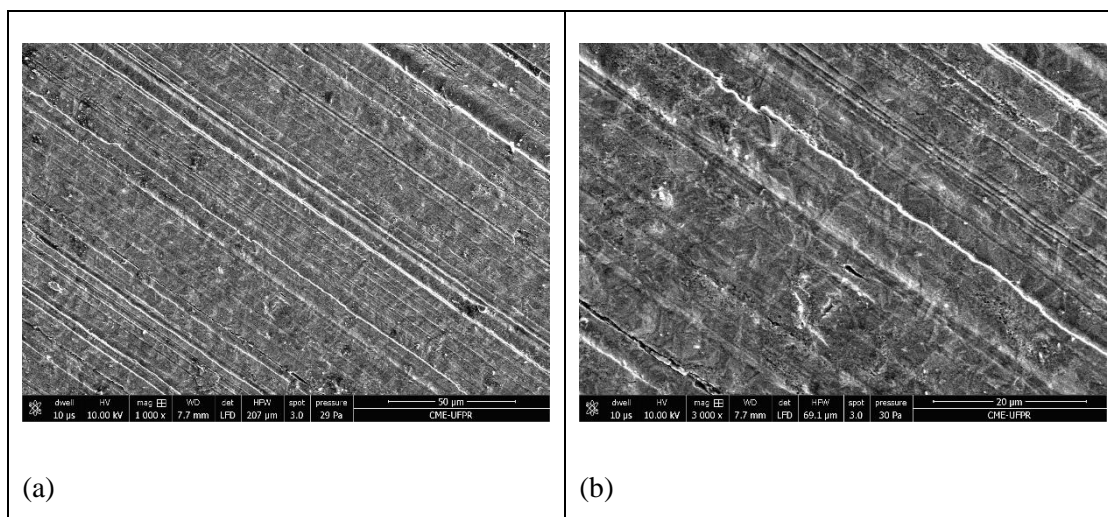


Figura 13 – Morfologia do dente da serra fita de aço carbono submetida ao tratamento 01: 20 sccm de N₂, temperatura do banho de TIPT de 40 °C e tempo de deposição de 30 min. (a) 1000x (b) 3.000x.

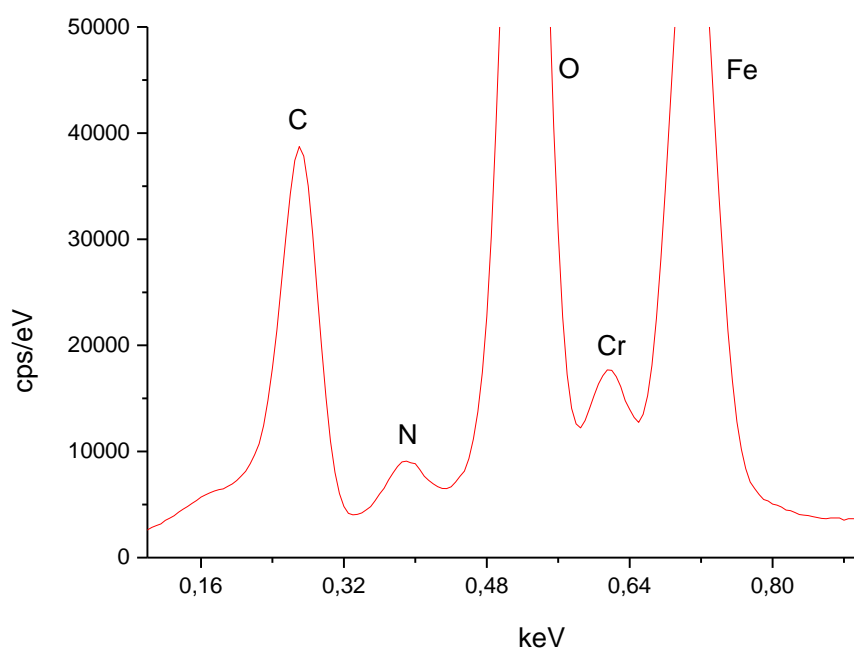


Figura 14 - Elementos presentes na superfície da serra fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 01: 20 sccm de N₂, temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio de 40 °C e tempo de deposição de 30 min

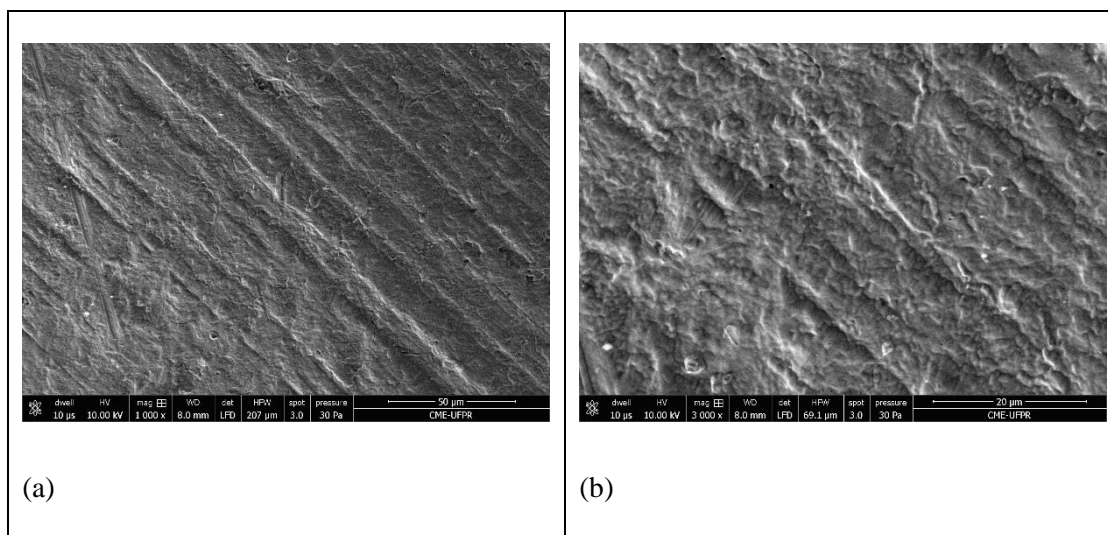


Figura 15 – Morfologia do dente da serra fita de aço carbono submetida ao tratamento 02: 20 sccm de N₂, temperatura do banho de TIPT de 50 °C e tempo de deposição de 30 min. (a) 1000x (b) 3.000x.

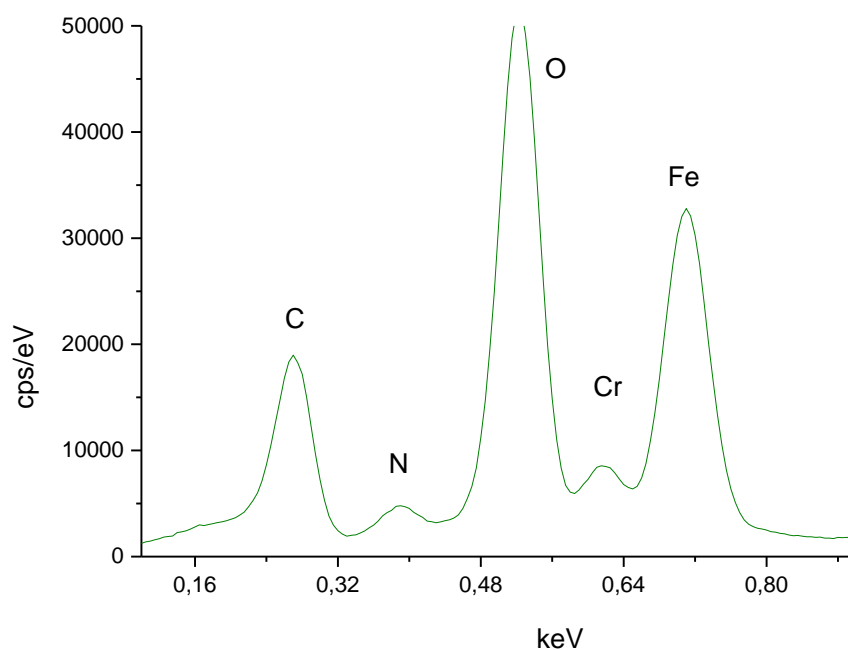


Figura 16 - Elementos presentes na superfície da serra fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 02: 20 sccm de N₂, temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio de 50 °C e tempo de deposição de 30 min.

Nas figuras 17 e 18 evidenciam-se a morfologia e os elementos presentes na superfície do dente de serra submetido ao tratamento 03, respectivamente. Neste

tratamento foram mantidos constantes o tempo de deposição e a temperatura do tratamento 01 e variando-se o fluxo de N₂. Também não foram observadas diferenças significativas na morfologia do filme e composição química devido ao aumento do fluxo de N₂. Aparentemente, o filme depositado diminuiu a profundidade das ranhuras iniciais dando uma indicação de espessura levemente superior comparado com os tratamentos anteriores.

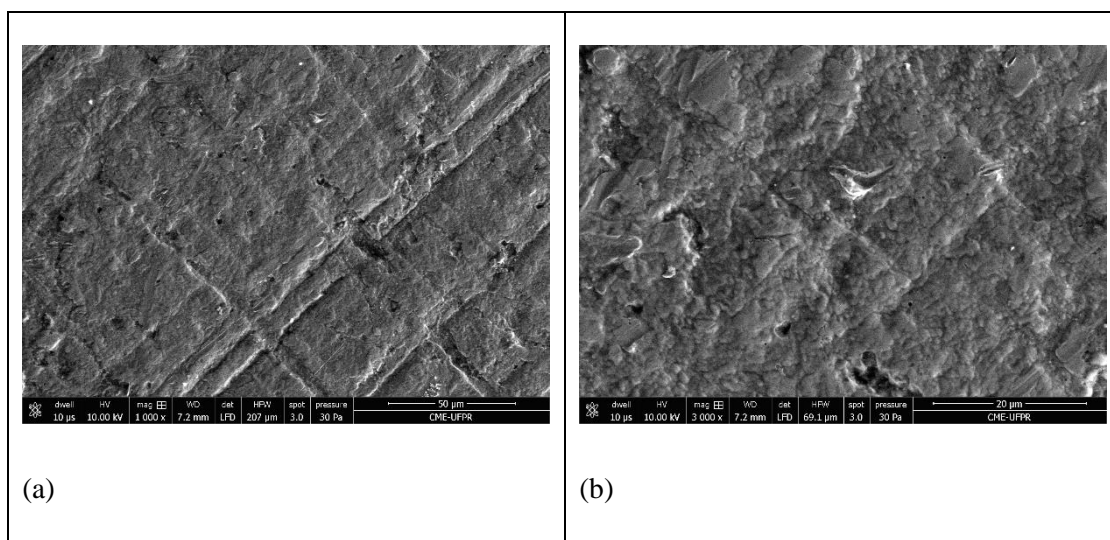


Figura 17 - Morfologia do dente da serra fita de aço carbono submetida ao tratamento 03: 30 sccm de N₂, temperatura do banho de TIPT de 40 °C e tempo de deposição de 30 min. (a) 1000x (b) 3.000x.

As figuras 19, 21 e 23 mostram as superfícies submetidas aos tratamentos 04, 05 e 06. Em todos esses tratamentos o tempo de deposição foi o mesmo, 60 min. A diferença entre as amostras submetidas ao tratamento 04 e 05, está na temperatura do banho de TIPT, que variou de 40 °C (trat 04) para 50 °C (trat 05). Já nos tratamentos 05 e 06 a variação está no fluxo de N₂ e na temperatura. As figuras 20, 22 e 24 mostraram que os filmes apresentam a mesma composição química.

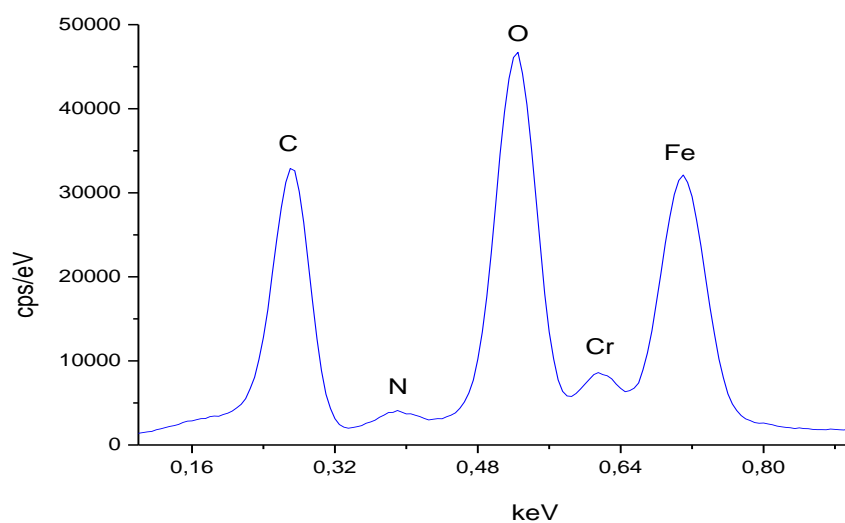


Figura 18 - Elementos presentes na superfície da serra fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 03: 30 sccm de N₂, temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio de 40 °C e tempo de deposição de 30 min.

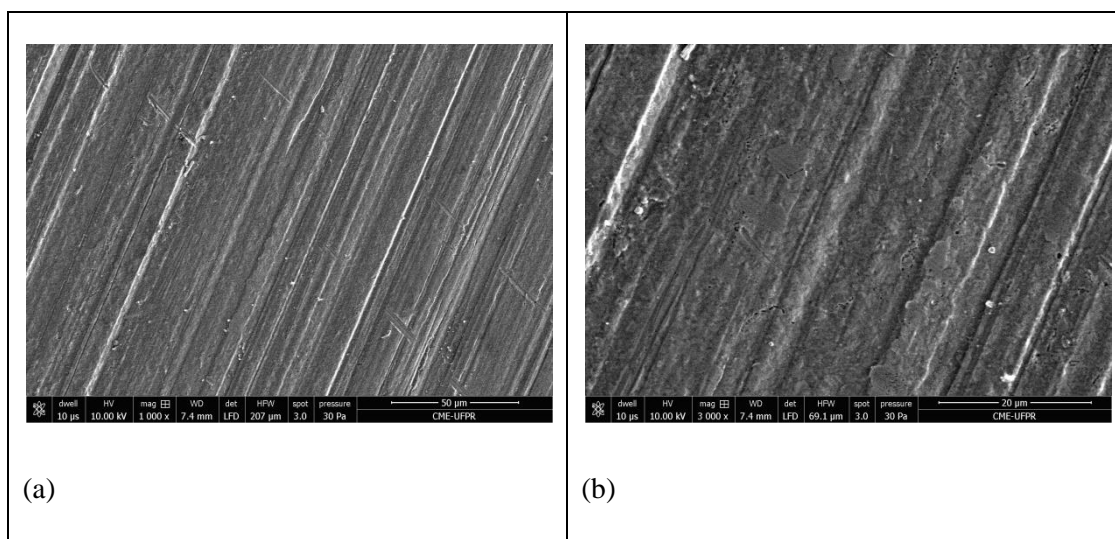


Figura 19 – Morfologia do dente da serra fita de aço carbono submetida ao tratamento 04: 20 sccm de N₂, temperatura do banho de TIPT 40 °C e tempo de deposição de 60 min. (a) 1000x (b) 3.000x.

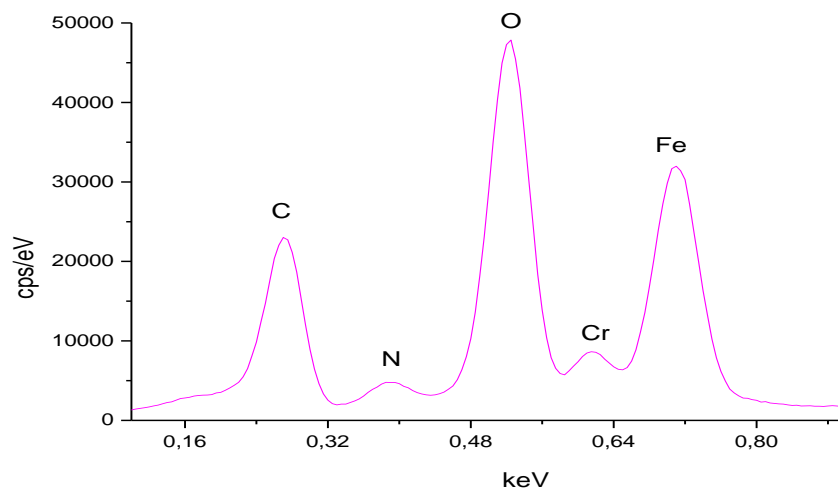


Figura 20 - Elementos presentes na superfície do dente da serra fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 04: 20 sccm de N₂, temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio de 40 °C e tempo de deposição de 60 mim.

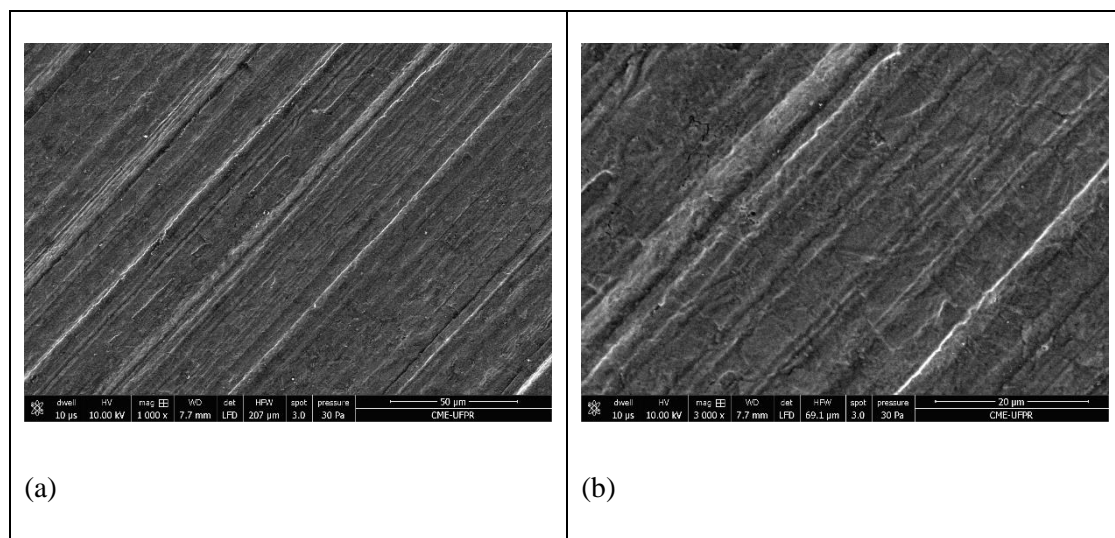


Figura 21 – Morfologia do dente da serra fita de aço carbono submetida ao tratamento 05: 20 sccm de N₂, temperatura do bando de TIPT de 50 °C e tempo de deposição de 60 min. (a) 1000x (b) 3.000x.

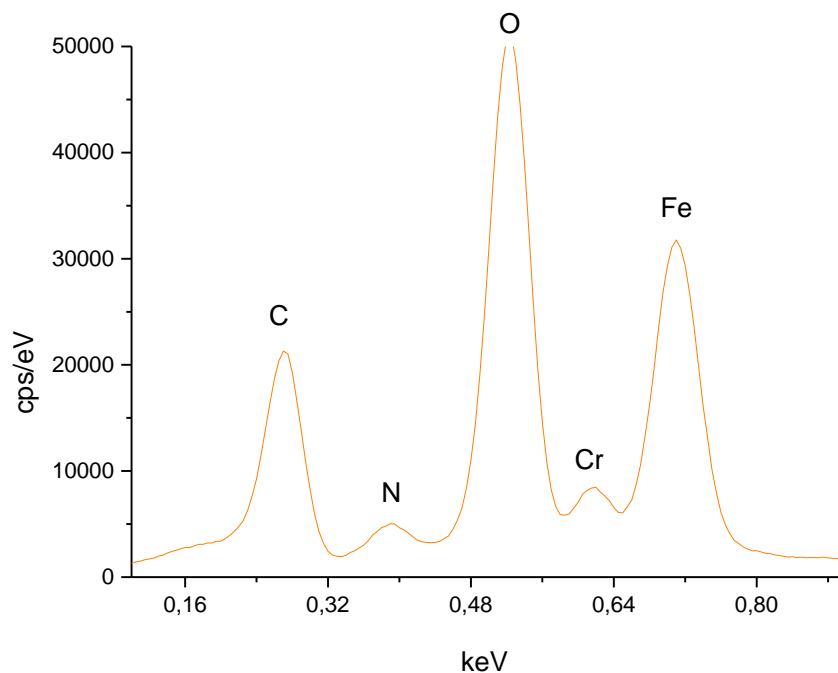


Figura 22 - Elementos presentes na superfície do dente da serra fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 05: 20 sccm de N_2 , temperatura do banho do tetraisoprópóxido de titânio de 50 °C e tempo de deposição de 60 mim.

Mesmo aumentando o tempo de deposição para 60 minutos (imagens 19, 21 e 23) as morfologias dos filmes obtidos são similares às das amostras submetidas ao tratamento com tempo de deposição de 30 minutos. Assim como os outros tratamentos, nota-se a presença de trincas e das ranhuras presentes na serra original, o que evidencia que o filme formado não foi suficiente para cobrir toda a superfície.

As mudanças realizadas nos parâmetros de deposição (tratamentos de 01-06) resultaram na obtenção de um filme que acompanhou a topografia da superfície, se depositando sobre toda a superfície da serra. A presença dos riscos na superfície revestida é um indicativo de que os recobrimentos possuem pequena espessura.

As superfícies resultantes de todos os tratamentos apresentaram uma cor azulada. Roquiny et al (1999) encontraram cores para revestimentos de TiN desde cinza claro até o marrom avermelhado, passando pela cor dourada. A cor do nitreto de titânio depende da relação N/Ti. Quando presente na proporção estequiométrica é caracterizado pela cor dourada.

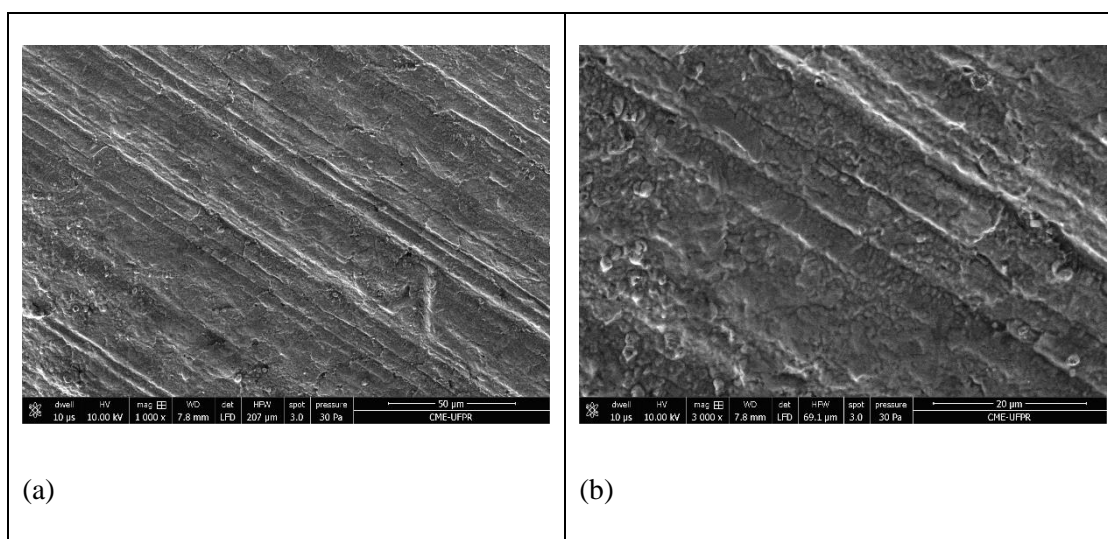


Figura 23 – Morfologia do dente da serra fita de aço carbono submetida ao tratamento 06: 30 sccm de N₂, temperatura do bando de TIPT de 40 °C e tempo de deposição de 60 min. (a) 1000x (b) 3.000x.

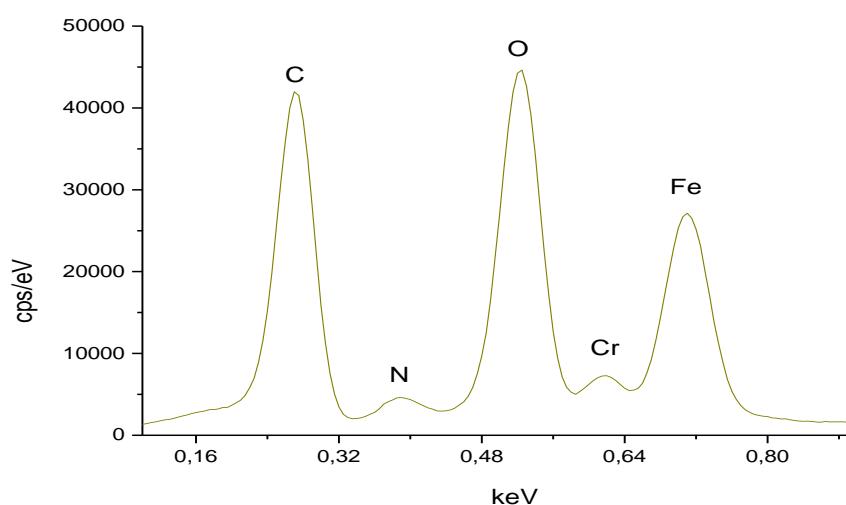


Figura 24 - Elementos presentes na superfície do dente da serra fita de aço carbono identificados por EDS após tratamento 06: 30 sccm de N₂, temperatura do banho do tetraisopropóxido de titânio de 40 °C e tempo de deposição de 60 min.

Quando encontrada nessa cor azulada, podemos definir a fórmula do filme formado como TiN_x, indicando que essa relação do titânio e do nitrogênio não é na proporção de 1:1.

Em todos os espectros de EDS das amostras tratadas por plasma frio foi identificado o pico do elemento N, porém não foi identificado o elemento titânio na superfície. Isso pode ser explicado pelo valor da energia utilizado durante a análise. Quando é realizada a análise com uma energia alta para tentar caracterizar o material, a análise sofre grande influência do substrato de forma que o resultado se relaciona mais aos elementos do substrato do que do filme. Esse problema também pode estar relacionado com a espessura da camada do filme formado. Como essa camada é muito fina acaba não sendo possível caracterizar somente ela sem a interferência do substrato. A energia muito baixa que analisaria somente o filme de TiN não detecta o elemento titânio e a energia muito alta caracteriza muito mais o substrato do que o filme.

Os filmes com pequena espessura obtidos pelos diferentes tratamentos podem estar relacionados com a temperatura do substrato. Kazemeini et al (2000) constataram que a reação entre o titânio, nitrogênio e oxigênio para formação do TiN_xO_y depende da temperatura do substrato. Como neste trabalho o substrato não foi aquecido, pode ter tido uma maior dificuldade para o filme depositar no substrato da serra fita. Além disso, outro fato importante na formação dos filmes é o tempo de deposição. Muitos autores utilizam tempos de deposição maiores para formação de filmes.

A morfologia das serras de fita nitretadas industrialmente por PVD está mostrada na figura 25. O processamento PVD foi feito sob alto vácuo a temperaturas de 450 °C, com tempo de deposição de 45 min. pela indústria Oerlikon Balzers, localizada no município de São José dos Pinhais, no Paraná.

A diferença na morfologia dessa superfície com as demais já apresentadas é bem visível. Observa-se que o filme depositado recobriu toda a superfície original da amostra e sua coloração é de um amarelo forte. A superfície apresenta pequenas regiões com crateras arredondadas, indicando alto grau de rugosidade. O recobrimento por PVD foi bastante efetivo, pois cobriu todas as ranhuras presentes na serra original.

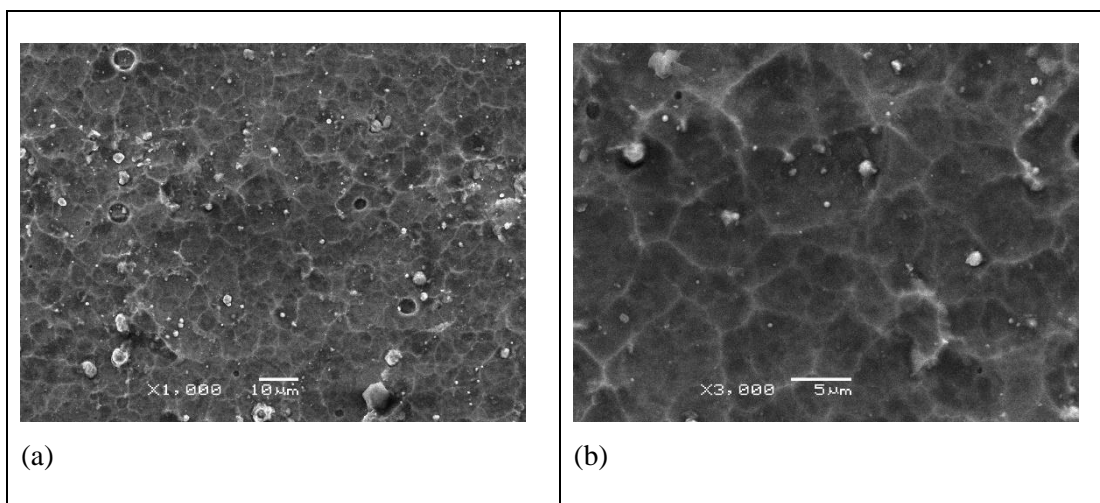


Figura 25 – Morfologia da serra fita de aço carbono nitretada industrialmente pela técnica de PVD, a 450 °C e tempo de deposição de 45 min.

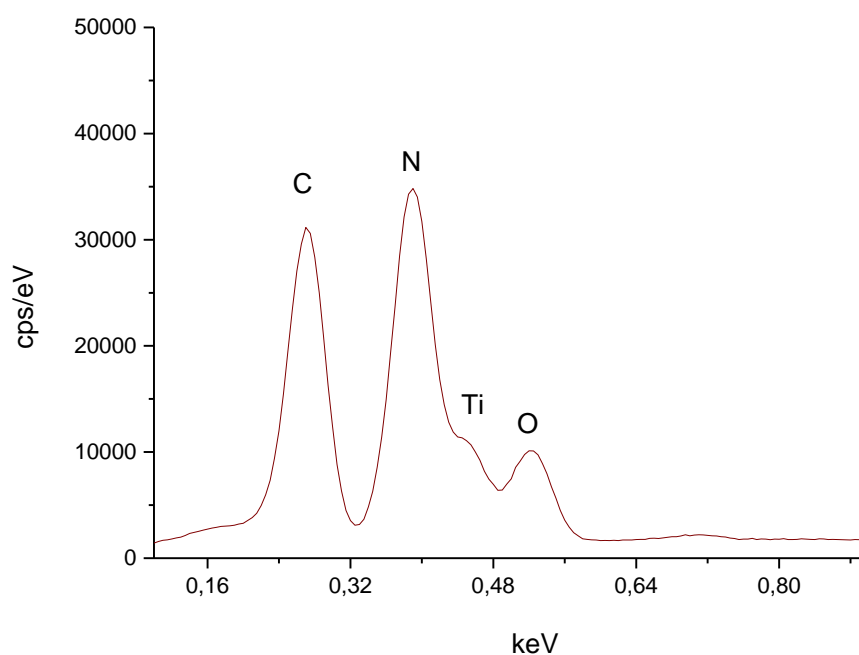


Figura 26 - Elementos presentes na superfície da serra fita de aço carbono tratada pelo processo PVD, na indústria, identificados por EDS.

Na serra recoberta com tratamento PVD observa-se a presença de Ti e N na superfície da amostra, obtidos através da técnica de EDS, indicando a formação do nitreto

de titânio. A serra tratada na indústria apresentou uma coloração dourada, indicando que a relação estequiométrica entre o Ti e N foi de 1:1 formando TiN pelo processo de PVD.

A tabela 7 mostra os valores de rugosidade (Ra) dos filmes obtidos por perfilometria. Foram realizadas 5 medidas para cada superfície revestida. O alto valor do desvio padrão está relacionado com alta rugosidade da superfície do dente.

Tabela 7 - Medidas da rugosidade obtidas nos filmes de TiNx depositados nas superfícies das serras fitas de aço carbono por plasma a frio.

Superfícies	Ra (nm)
Serra original	359 ± 35
Trat 1	402 ± 9
Trat 2	393 ± 35
Trat 3	494 ± 57
Trat 4	417 ± 42
Trat 5	535 ± 60
Trat 6	532 ± 27
Indústria	840 ± 10

5.2 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS- X

Na figura 27 podem-se observar os difratogramas para a serra fita sem tratamento e também para as superfícies submetidas aos diferentes tratamentos realizados por deposição por plasma frio (tratamentos de 01 ao 06) e pela deposição realizada pela indústria por PVD.

Para a amostra sem tratamento (denominada de branco e representada pela curva preta no gráfico) foi identificado apenas picos referentes ao Fe-Cr. Esse difratograma mostra a composição original da serra fita que foi fornecida pela empresa Starret. Os resultados obtidos para as superfícies tratadas não correspondem apenas a região dos dentes da serra, devido a dificuldade em obter amostras apenas dos dentes.

Nos tratamentos 01 e 02, respectivamente, não se observa a identificação de nenhum outro material além do Fe-Cr como na serra fita sem tratamento. No tratamento 01 tem-se 20 sccm de nitrogênio, temperatura do banho 40 graus Celsius e 30 minutos de deposição. A diferença desse tratamento para o tratamento 02 é o aumento da temperatura do banho de TIPT de 40 para 50 graus Celsius. Observa-se que esta variação no tratamento não resultou em mudanças com relação às fases presentes nos filmes depositados quando comparados com a serra original, mas observou-se picos de difração mais estreitos e bem definidos, indicando alta cristalinidade.

Ao se aumentar a quantidade de nitrogênio de 20 sccm para 30 sccm observa-se a presença de uma nova fase no filme resultante do tratamento 03 e que está representado pelo gráfico de cor azul, na figura 27. Essa nova fase foi identificada como TiN_x . Observa-se nesse caso a influência do aumento do fluxo de N_2 durante o processo de deposição do filme.

O difratograma correspondente ao tratamento 04 está representado pela cor rosa no gráfico da figura 27 e é similar aos difratogramas dos tratamentos 01 e 02. A diferença do tratamento 04 para o tratamento 01 é o aumento no tempo de deposição, isto é, de 30 minutos (trat 1) para 60 minutos (trat 2). Enquanto que para o tratamento 2 há também diferença na temperatura do banho. A não identificação do filme de nitreto de titânio pode estar associada a pouca espessura dos filmes obtidos nessas condições.

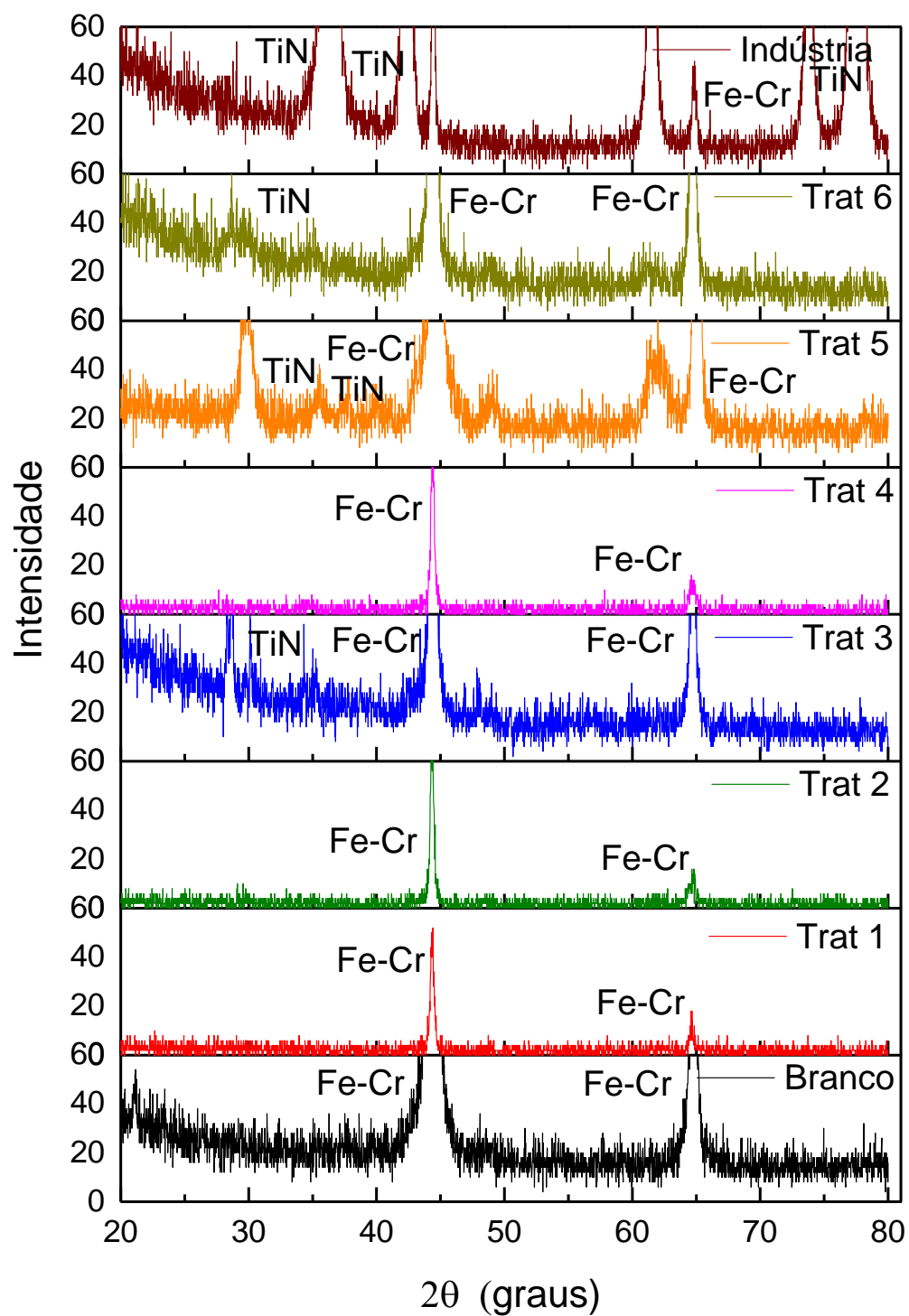


Figura 27 - Difrátogramas das amostras sem tratamento, com os tratamentos 01-06 por plasma frio e tratada industrialmente pelo processo PVD.

No tratamento 05 aumentou-se o tempo de deposição para 60 minutos e também a temperatura do banho para 50 °C (gráfico laranja). Neste difratograma os picos relacionados à fase do TiNx foram identificados. No tratamento 06 aumentou-se a quantidade de gás de nitrogênio no reator de 20 sccm para 30 sccm, com tempo de deposição de 60 min e a temperatura de 40 °C; esse difratograma, representado na cor amarelo escuro, também indica a presença do TiNx.

No filme depositado por PVD, realizado industrialmente, os picos referentes ao TiN são mais intensos mostrando a eficiência desse tratamento. A tabela 8 indica os valores dos ângulos correspondentes aos picos identificados em cada superfície analisada.

Tabela 8 - Identificação dos picos para cada superfície analisada obtidos da figura 27

Composto	Ângulo (°)	Superfície
TiNx	29,67	Trat 3, 5 e 6
TiNx	35,66	Trat 3, 5 e 6
TiN	36,26	PVD indústria
TiNx	40,02	Trat 3, 5 e 6
TiN	42,19	PVD indústria
Fe - Cr	44,26	Serra fita original
TiNx	48,94	Trat 3, 5 e 6
TiN	61,49	PVD indústria
TiNx	61,87	Trat 3, 5 e 6
Fe - Cr	64,71	Serra fita original
TiN	64,87	PVD indústria
TiN	73,83	PVD indústria
TiN	77,60	PVD indústria

5.3 ANÁLISE DE MICROSCOPIA RAMAN

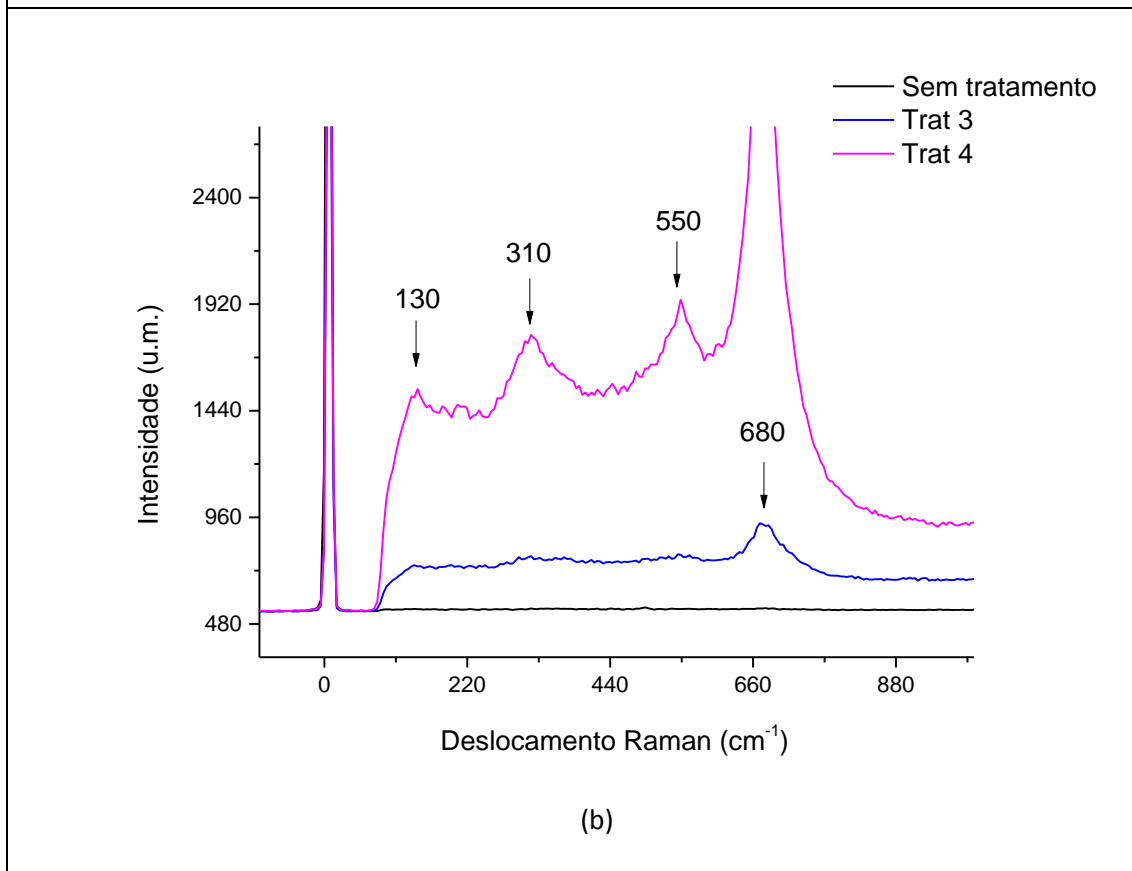
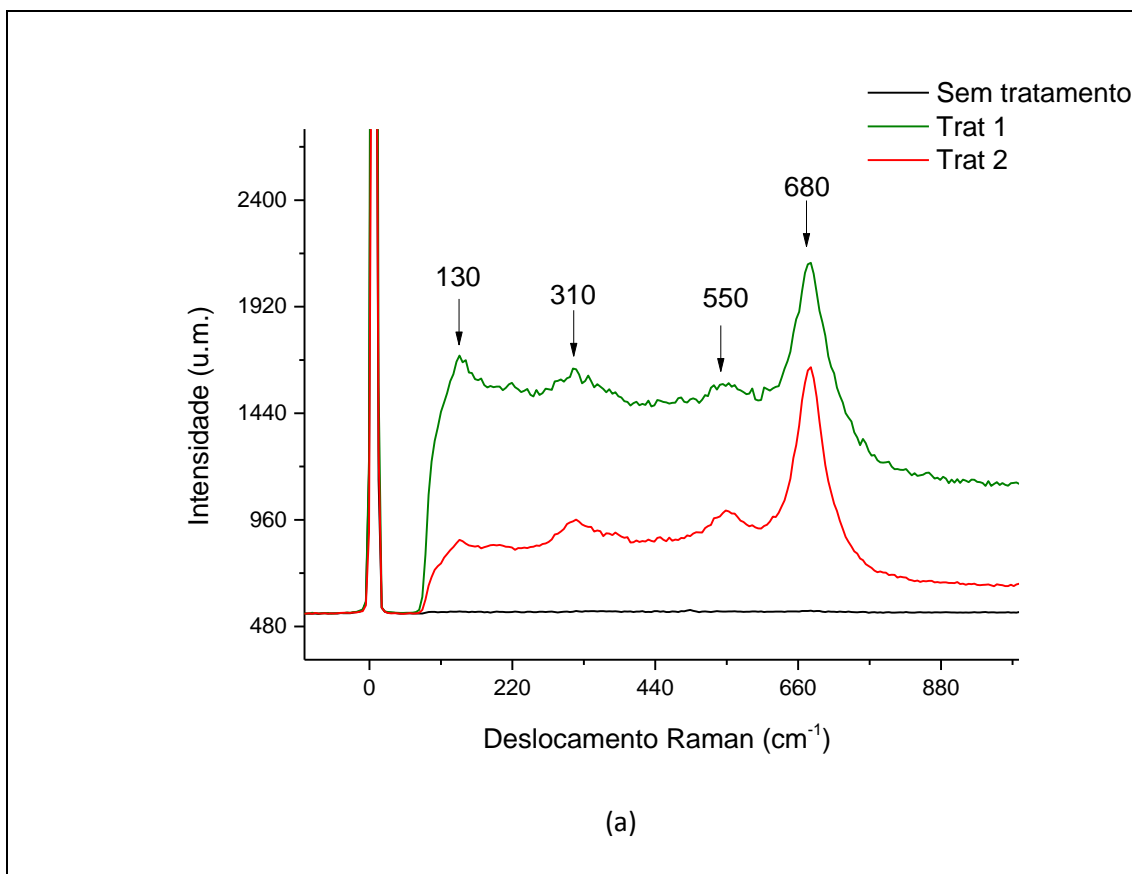
A técnica do Raman é uma ferramenta não destrutiva para estudar os novos materiais. Nesse trabalho foram avaliadas as amostras da serra fita original, das superfícies tratadas e da superfície obtida industrialmente usando microscopia Raman, como complementação aos resultados obtidos por difração de raios x, onde em algumas superfícies, o filme de nitreto de titânio não foi identificado.

Nos espectros das figuras 28 e 29 estão os resultados encontrados para essas análises. Os gráficos das figuras 28 e 29 evidenciam diferenças na superfície das amostras. Na figura 28 (a), além do espectro da serra fita original, tem-se os espectros de Raman para as amostras dos tratamentos 01 e 02. Os espectros apresentados nesses dois tratamentos apresentam os picos nos mesmos números de onda. Tanto o gráfico vermelho (tratamento 01) quanto o verde (tratamento 02) apresentam os principais picos em 130 cm^{-1} , 310 cm^{-1} e 540 cm^{-1} , não observados na serra original. O pico na região de 680 cm^{-1} , corresponde a transição de segunda ordem do TiN. O mesmo se repete nas figuras 28 (b) e 29 (a). Mudando as condições dos tratamentos, os picos encontrados no espectro de Raman foram identificados nas mesmas regiões dos encontrados para os tratamentos 01 e 02, ou seja, nas regiões de 130 cm^{-1} , 310 cm^{-1} e 540 cm^{-1} .

Os picos encontrados na região de 310 cm^{-1} e 540 cm^{-1} são os mesmos identificados por Cheng et al. (1994) para o TiN. Os picos presentes nas regiões de 130 cm^{-1} foram caracterizados por Subramanian et al. (2011) referente a formação de TiON. Ponon et al. (2015) caracterizaram as bandas para o TiNx nos comprimentos de onda próximos a de 130 cm^{-1} , 300 cm^{-1} e 550 cm^{-1} .

Na figura 29 (b) tem-se o espectro de Raman da serra fita tratada na indústria. Esse espectro apresenta as principais bandas em 220 cm^{-1} , 310 cm^{-1} e 540 cm^{-1} , as mesmas encontradas por Cheng et al. (1994) caracterizando o filme depositado por PVD na proporção de 1:1 de acordo com a tabela 4.

Esses resultados indicam que os tratamentos realizados por plasma frio em diferentes condições resultaram em um recobrimento com a formação de um filme de TiNx nas superfícies das serras fitas comerciais.



Figuras 28 - (a) Espectro de Raman para a serra fita sem tratamento e para as serras submetidas aos tratamentos 01 e 02; (b) serras fitas submetidas aos tratamentos 03 e 04

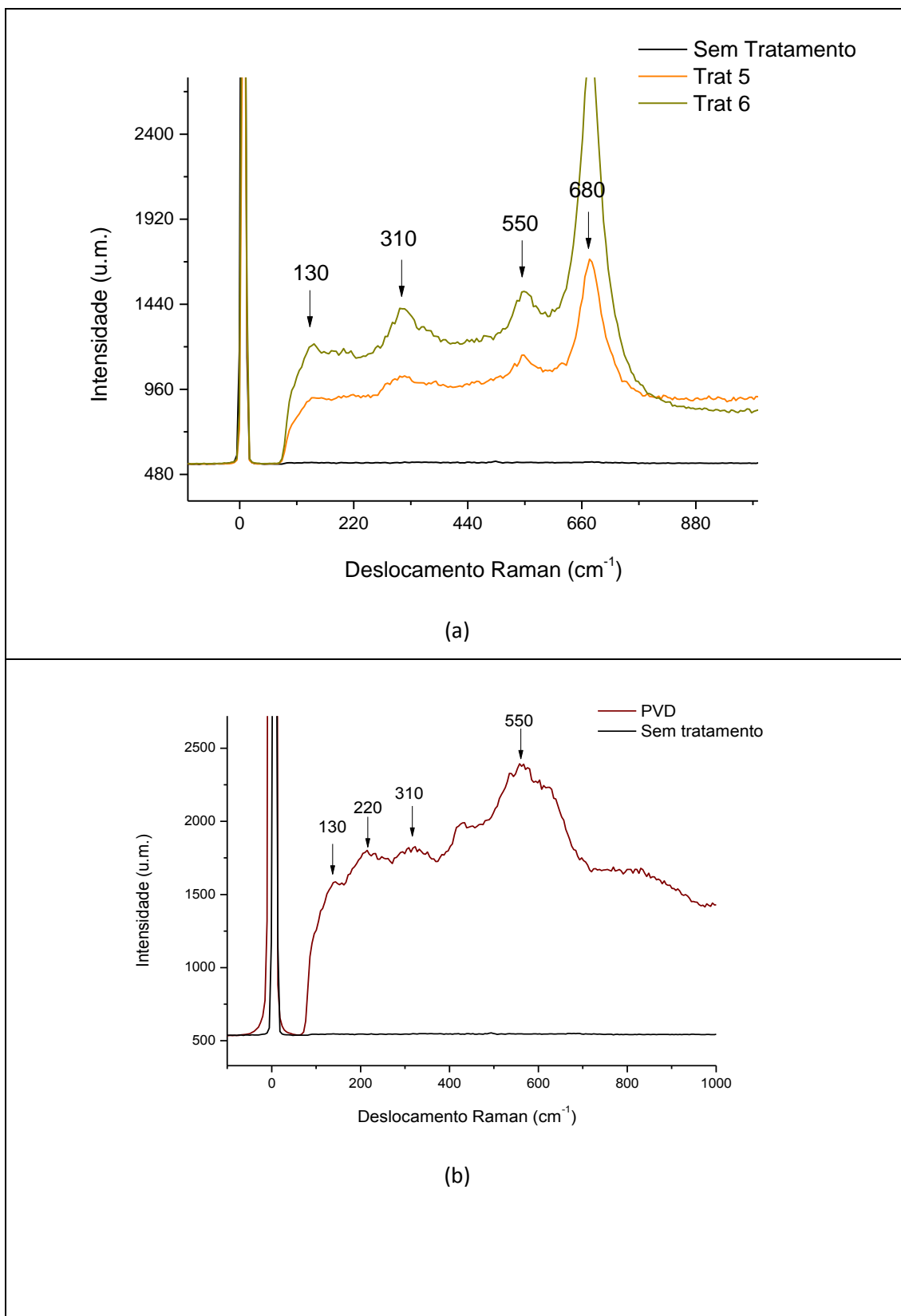


Figura 29 - (a) Espectro de Raman para a serra fita sem tratamento e submetidas aos tratamentos 05 e 06; (b) espectro de Raman para a serra fita sem tratamento e serra com tratamento realizado na indústria por PVD.

5.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As medidas de dureza foram obtidas usando a técnica de indentação instrumentada. As figuras 30 e 31 mostram os gráficos da dureza em função da profundidade de contato obtidas para a serra fita sem tratamento e as serras fitas com os tratamentos 01 a 06. Os tratamentos realizados por plasma frio não resultaram em um aumento significativo da dureza do material quando comparado com a serra fita original. Apenas as amostras submetidas aos tratamentos 01 e 03 parecem ter uma dureza levemente maior que as demais superfícies.

A amostra tratada por PVD na indústria, apresentou uma dureza próxima a 30 GPa, muito mais alta do que da serra fita original, que ficou próximo a 11 GPa. Observa-se que devido a espessura do filme de TiN a dureza permanece constante durante todo o ensaio indicando que mesmo a altas profundidades não há influência do substrato nessas medidas. A literatura mostra que o tratamento por PVD apresenta formação de filmes com maiores dureza do que os tratados por CVD [9]. A grande dispersão dos resultados em todas as medidas é devida a alta rugosidade superficial.

Nos resultados dos ensaios de indentação em superfícies modificadas há influência do substrato nas medidas de dureza. Isto de fato ocorre quando o campo de deformações plásticas ultrapassa a espessura do filme a partir de certo valor de profundidade, de modo que o valor calculado para a dureza corresponderá ao conjunto formado pelo filme + substrato (SAHA e NIX, 2002). Para se obter a dureza do filme sem a influência do substrato, uma regra obtida empiricamente determina que no cálculo da dureza a penetração não deve ser maior que 1/10 da espessura do filme (FISHCER-CRIPPS, 2004). Os filmes obtidos no presente estudo são finos dificultando as medidas das espessuras, de modo que os valores de dureza apresentados neste trabalho referem-se ao composto filme+substrato. Observa-se que inicialmente a barra de erro é alta para cargas pequenas indicando a grande influência da rugosidade nas medidas iniciais. À medida que a profundidade de contato aumenta as barras de erro diminuem. O maior valor de dureza encontrado foi para a superfície com tratamento 03 ($H_{03} = 14,5\text{GPa}$), onde a variação do fluxo de N foi maior. Esses valores de dureza estão em concordância com os dados obtidos por Cho et al (2012), onde os autores verificaram que o aumento do fluxo de nitrogênio (de 0 até 100 sccm) aumentou a dureza do filme (de 8 a 16 GPa).

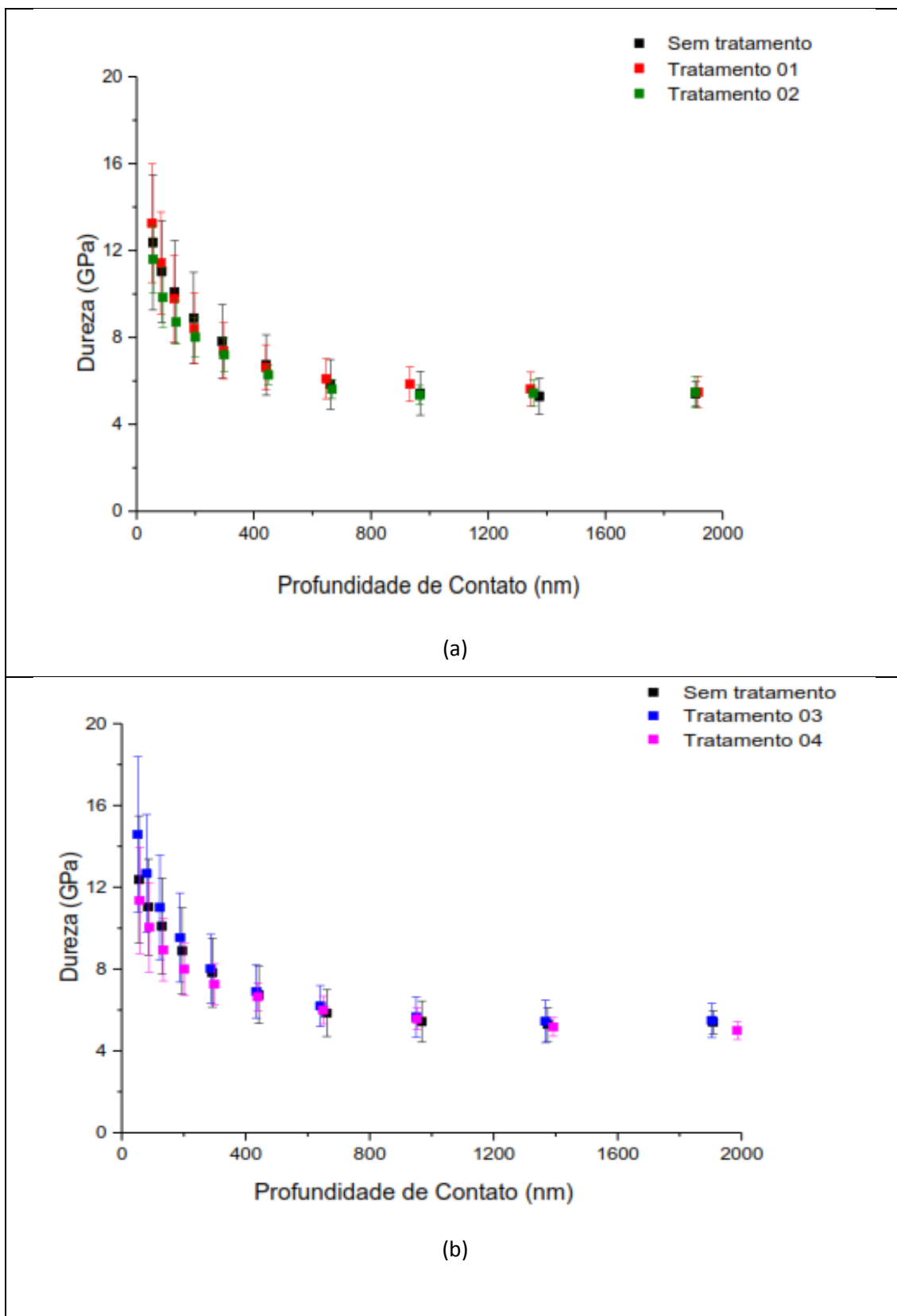


Figura 30 - Perfil da dureza em função da profundidade de contato: (a) serra fita original e superfícies com tratamentos 01 e 02, (b) serra fita original e superfícies com tratamento 03 e 04

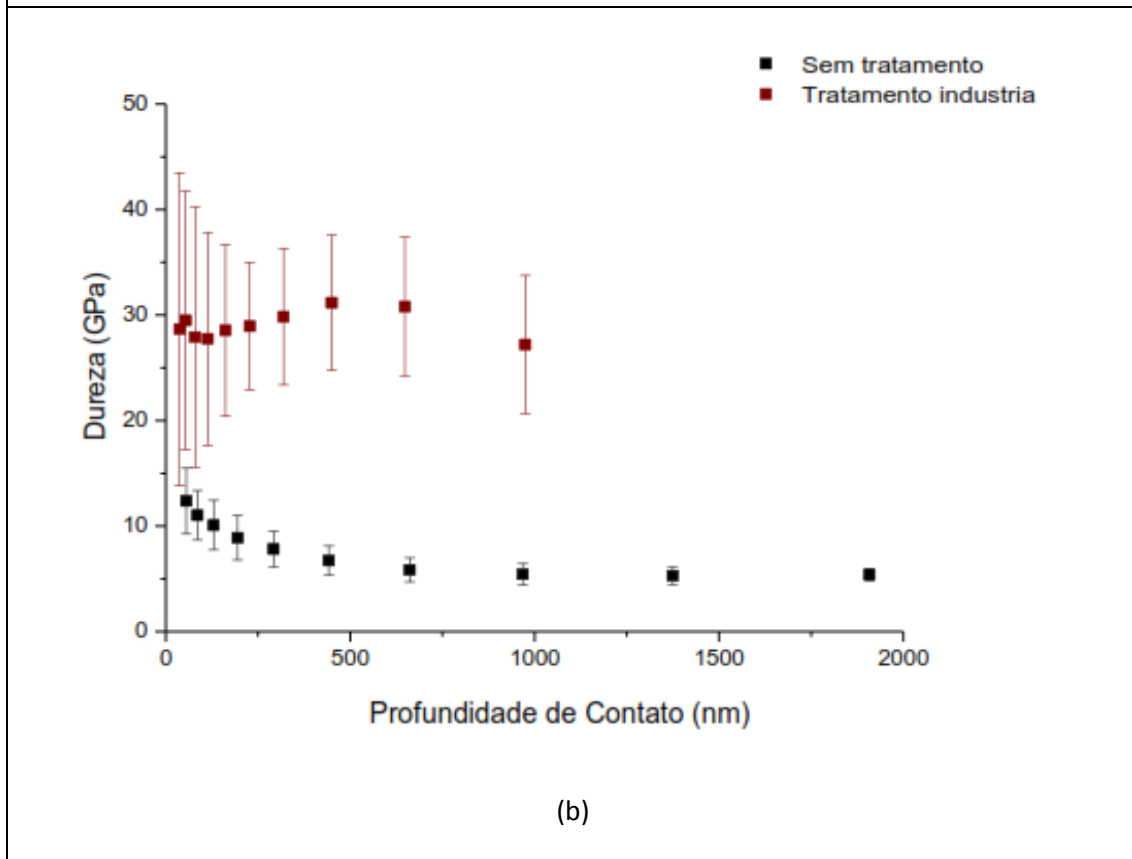
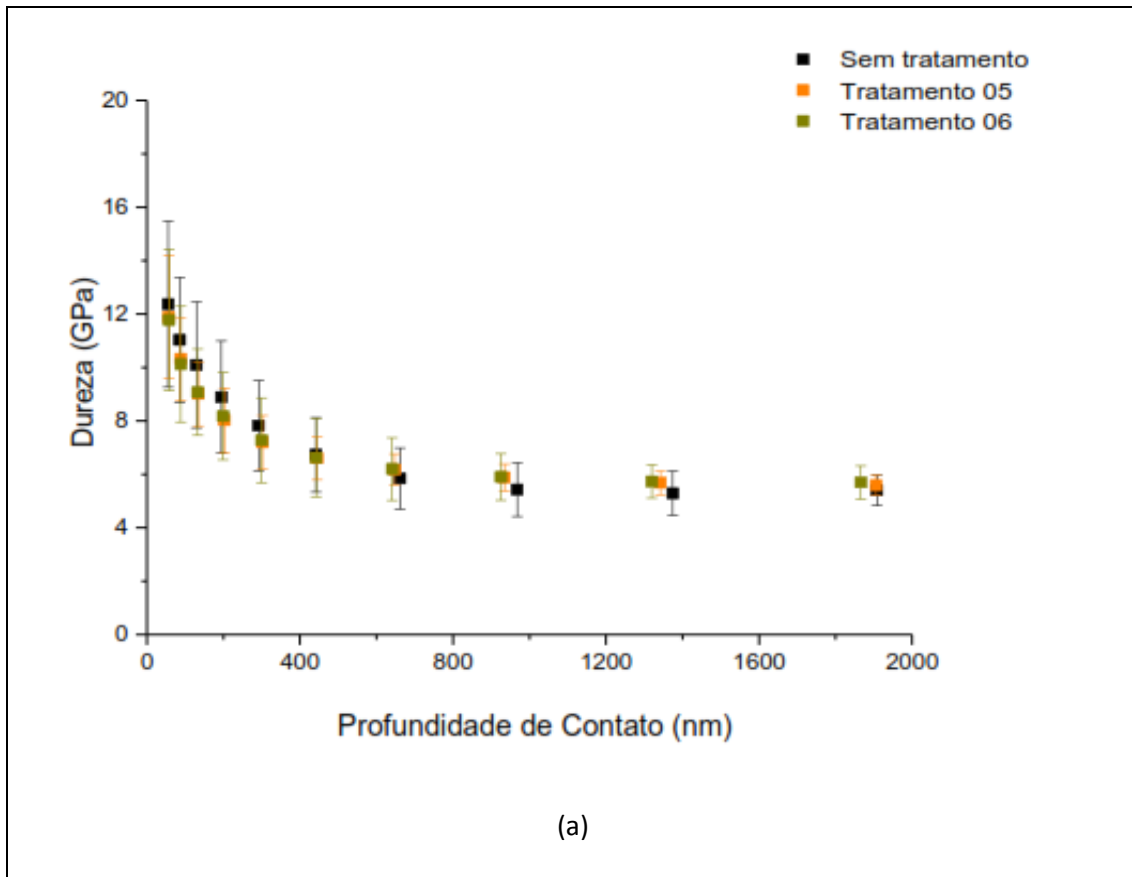
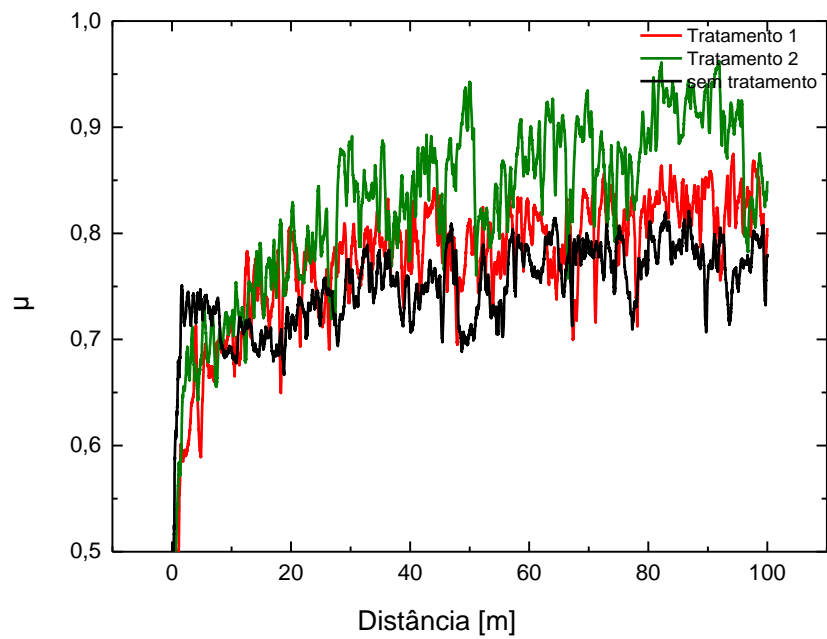


Figura 31 - Perfil da dureza em função da profundidade de contato: (a) serra fita original e superfícies com tratamento 05 e 06, (b) superfície com tratamento industrial.

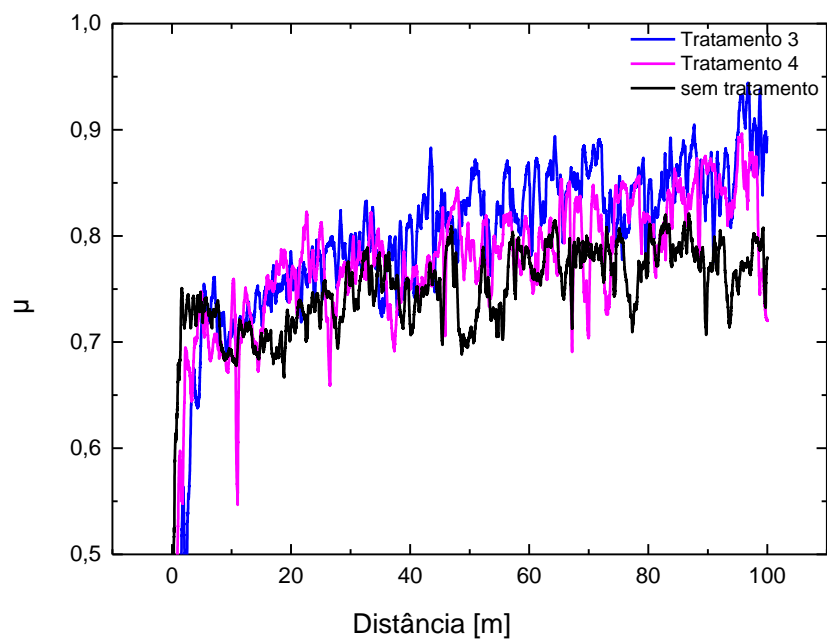
5.5 PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS

Os ensaios de tribologia foram realizados com uma esfera de 100Cr6 com diâmetro de seis mm, sob carga de 3N, *como contra corpo*, para determinar o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste das superfícies recobertas por plasma a frio em diferentes condições. A velocidade de deslizamento foi de 3,00 cm/s, com amplitude de 2 mm e a distância integralizada de 100 m. Esses resultados foram obtidos sobre regiões revestidas planas e paralelas, de forma que não foram sobre os dentes da serra, como desejado.

Nas figuras 32 e 33 estão os gráficos do valor do coeficiente de atrito em função da distância para a serra fita sem tratamento (gráfico preto), para as serras fitas tratadas por plasma frio no laboratório nas diversas condições (tratamentos de 01 a 06) e para a serra fita tratada na indústria pelo processo de PVD. De acordo com os resultados apresentados o coeficiente de atrito é menor que o da serra original para superfícies submetidas aos tratamentos por plasma frio, com exceção do tratamento 05. Essa diminuição do atrito ocorreu nos primeiros 10% da distância total do ensaio. O comportamento das superfícies revestidas com os tratamentos 01 (20 sccm de N, T= 40 °C e t= 30 min), 02 (20 sccm de N₂, T= 50 °C e t= 30 min), 03 (30 sccm de N₂, T= 40 °C e t= 30 min) e 04 (20 sccm de N₂, T= 40 °C e t= 60 min) em relação ao coeficiente de atrito foi bem similar. No tratamento 05 (20 sccm de N₂, T= 50 °C e t= 60 min) o valor de coeficiente de atrito ficou próximo da serra fita sem tratamento, apesar das grandes flutuações nos primeiros 10m. A superfície obtida com o tratamento 06, figura 33a (30 sccm de N₂, T=40 °C e t=60 min), foi o que apresentou o menor valor de coeficiente de atrito. Esse tratamento foi realizado usando a maior quantidade de nitrogênio e o maior tempo de deposição. A serra fita tratada na indústria pelo processo de PVD apresentou um comportamento mais estável durante todo o ensaio, com valores de μ próximos ao da serra original. Jeon (2014) encontrou menores coeficientes de atrito para as amostras que passaram por processo de deposição quando comparadas com o aço original, sem revestimento [8].

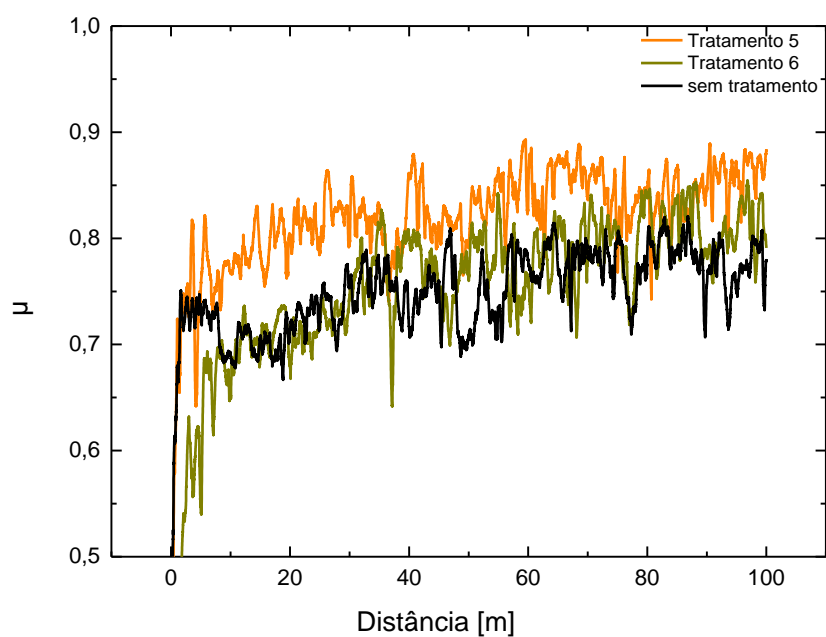


(a)

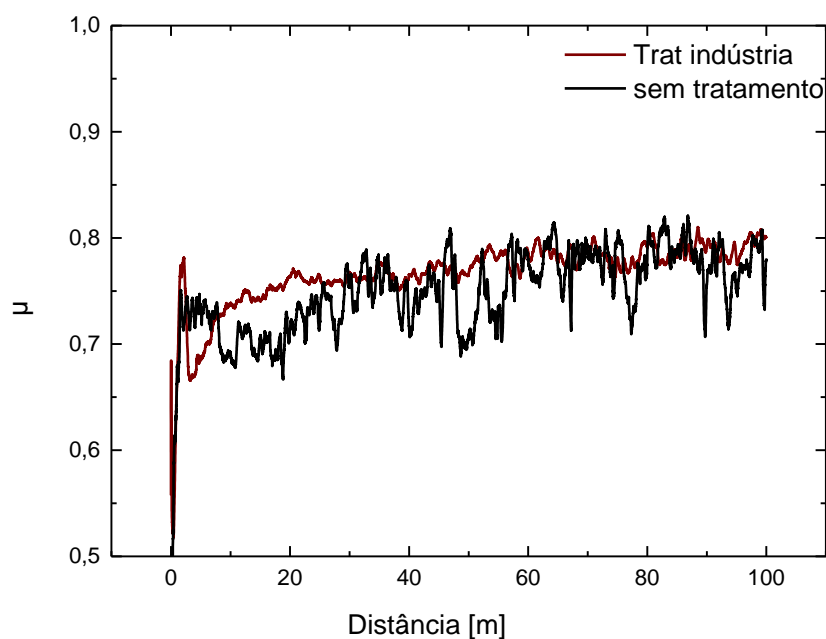


(b)

Figura 32 - Gráficos do coeficiente de atrito em função da distância: (a) serra original e com tratamentos 01 e 02 por plasma a frio. (b) tratamentos 03 e 04 por plasma a frio



(a)



(b)

Figura 33 - Gráficos do coeficiente de atrito em função da distância: (a) serra original e com tratamentos 05 e 06 por plasma a frio, (b) serra original e com tratamento feito na indústria.

Na figura 34 estão representados os valores da taxa de desgaste para as amostras sem tratamento, para os tratamentos 01-06 depositados por plasma frio e pelo tratamento realizado na indústria por PVD. O tratamento realizado na indústria foi o que apresentou menor taxa de desgaste, conforme esperado, devido a sua elevada dureza. Processos de PVD produzem revestimentos com grande resistência ao desgaste e com alta dureza [9].

A amostra submetida ao tratamento 05 possui o maior valor de μ a uma distância de 20m ($\mu_{05} = 0,8$) e Ra mais alto, entretanto possui a menor taxa de desgaste comparada com as demais superfícies. Jeon (2014) verificou que para uma mesma velocidade, as amostras revestidas apresentaram valores menores de taxa de desgaste quando comparadas com as superfícies que não passaram por processo de deposição [8]. Os resultados aqui apresentados mostram que a taxa de desgaste aumentou levemente em comparação com a serra original. Os valores obtidos para a taxa de desgaste são dependentes das medidas de perfilometria da trilha desgastada. O canal contém irregularidades (sulcos e riscos) em diferentes profundidades e, às vezes materiais particulados, de forma que o volume calculado dos canais pode não corresponder aos valores reais, o que alteraria levemente os valores da taxa de desgaste.

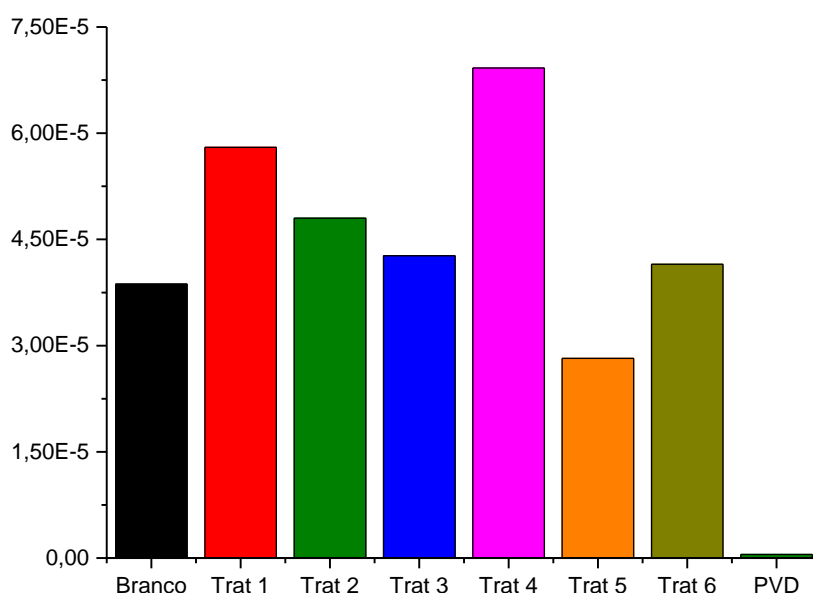


Figura 34 - Taxa de desgaste das amostras sem tratamento, tratamento 1 – 6 por plasma frio e a serra fita tratada por PVD na indústria.

A figura 35 mostra a trilha de desgaste obtida na superfície da serra após o ensaio tribológico. Todos os revestimentos realizados no laboratório apresentaram esse mesmo padrão. Observa-se que há transferência de material para fora do sulco em toda a sua extensão (a) e dentro da trilha é possível observar partículas mais claras, as quais correspondem à resíduos do filme (b, c, d). O crescimento e a flutuação nos valores do coeficiente de atrito á medida que o ensaio progride pode ter ocorrido devido a presença desse material particulado entre as superfícies deslizantes, serra fita e esfera. A rugosidade superficial também pode ter contribuído para o aumento nos valores de μ .

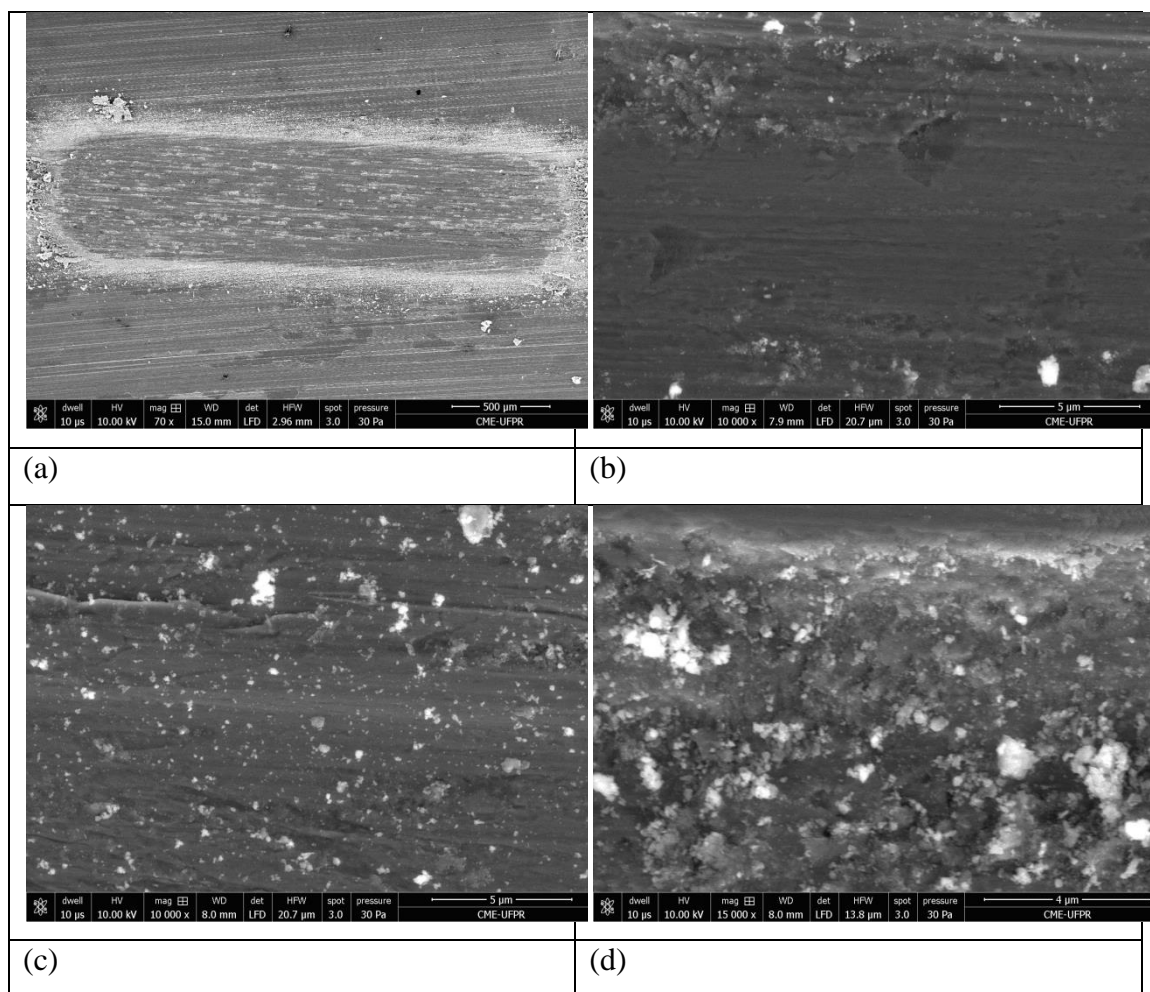


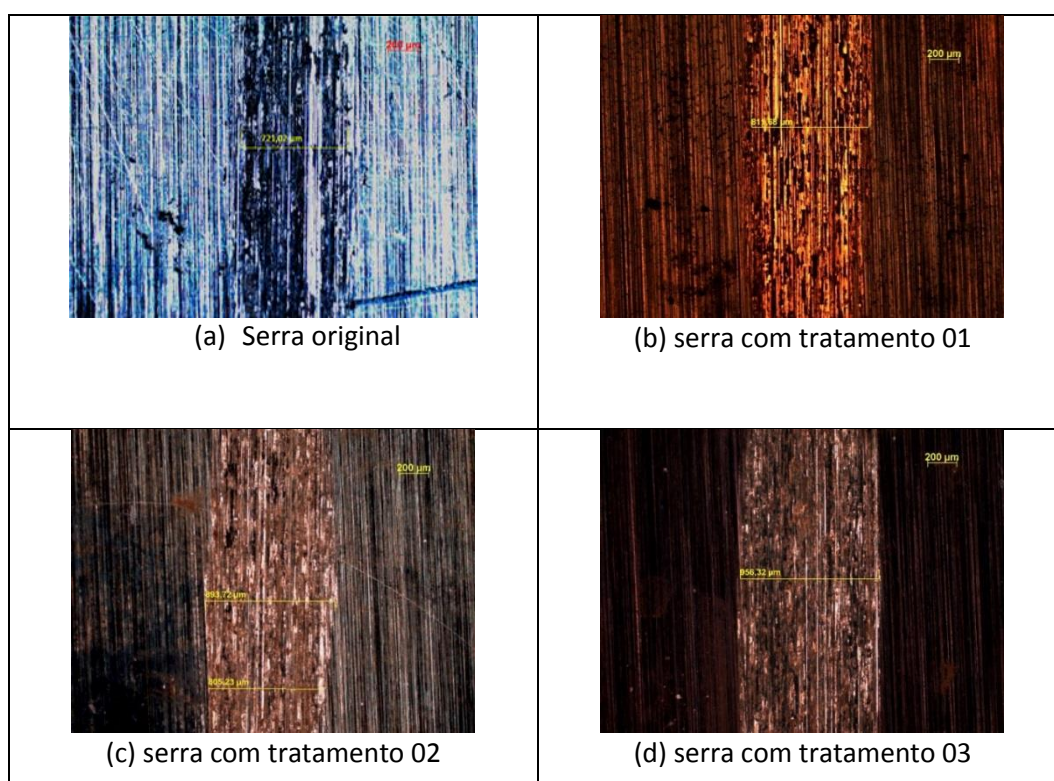
Figura 35 - Imagens de MEV obtidas na superfície da amostra submetida ao tratamento 06 após ensaio tribológico. (a) Trilha de desgaste, (b,c, d) Resíduos de filme dentro da trilha.

A serra fita com o tratamento 06 (menor μ) , tratamento 03 (maior H) e a original foram submetidas a um novo ensaio de tribologia, com a aplicação de uma carga menor (1N) e um tempo mais curto para determinação da taxa de desgaste. A aplicação de uma carga menor possibilita a medida do volume da trilha desgastada com maior precisão. A tabela 9 mostra os valores das taxas de desgaste obtidos. Esses valores estão mais consistentes com os esperados pela literatura.

Tabela 9 - Valores da taxa de desgaste obtidos com a aplicação da carga de 1N

Condição superficial	Taxa de desgaste ($\text{mm}^3 / \text{N m}$)
Serra fita original	2,34E-05
Tratamento 03	2,21E-05
Tratamento 06	6,57E-06

A figura 36 mostra imagens de microscopia óptica das trilhas de desgaste nas superfícies da serra original, tratada por plasma frio e tratada na indústria.



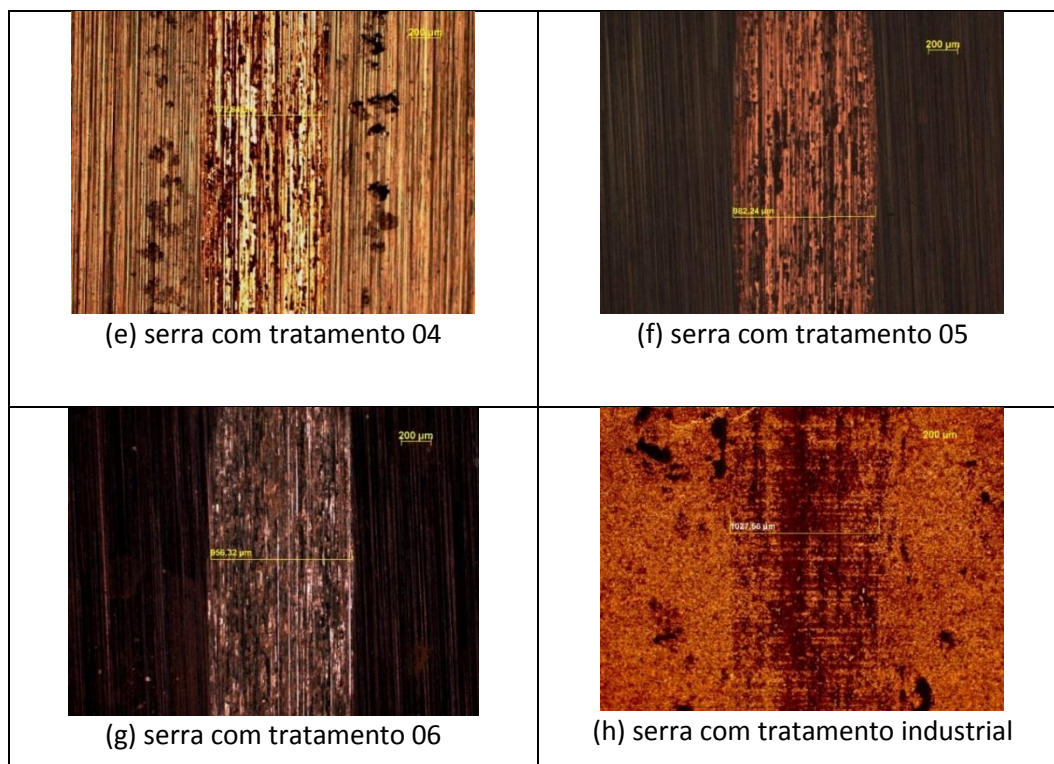


Figura 36 - Microscopia óptica das trilhas de desgaste obtidos na superfície das serras fitas após o ensaio de tribologia.

As análises de microscopia óptica e eletrônica de varredura mostram que os riscos na trilha desgastada são paralelos ao movimento relativo da serra fita com a esfera de 100Cr6 (figuras 35 e 36). Esses riscos são evidências de desgaste abrasivo. A figura 36 (h) mostra a trilha de desgaste da amostra tratada pela indústria. Observa-se um sulco pouco profundo devido a elevada dureza do material.

5.6 MICROSCOPIA RAMAN NAS TRILHAS DE DESGASTE

Análises de microscopia Raman foram realizadas dentro das trilhas de desgaste para verificar se o filme de TiNx foi retirado total ou parcialmente durante o ensaio com o tribômetro linear recíproco.

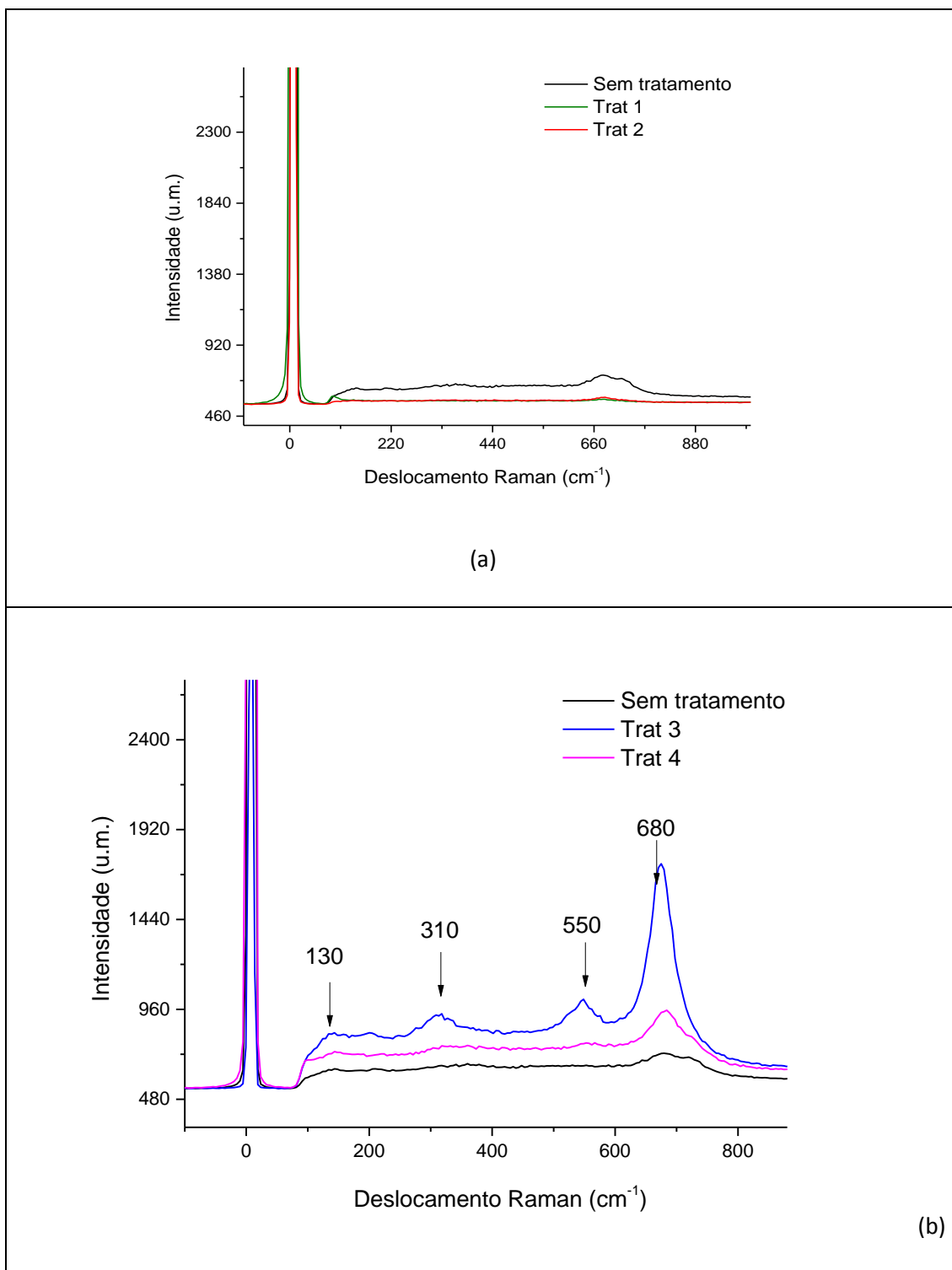
Os gráficos das figuras 37 e 38 mostram o espectro resultante da análise com a microscopia Raman, identificando as fases presentes dentro da trilha após os testes tribológicos. Analisando os espectros obtidos para cada superfície observa-se que somente no tratamento 03 foi observada as mesmas bandas encontradas na superfície da

serra antes do teste de tribologia. Isso mostra que o filme obtido na superfície da serra usando as condições do tratamento 03 ficou mais aderido ao substrato. Nas demais superfícies tratadas não foram identificados picos referente ao TiNx., isto é, os espectros de Raman ficaram similares ao da serra fita original, mostrando que filme foi arrancado da superfície após o ensaio. Na serra fita tratada industrialmente por PVD, mesmo após o ensaio de tribologia, o filme continuou na superfície da amostra.

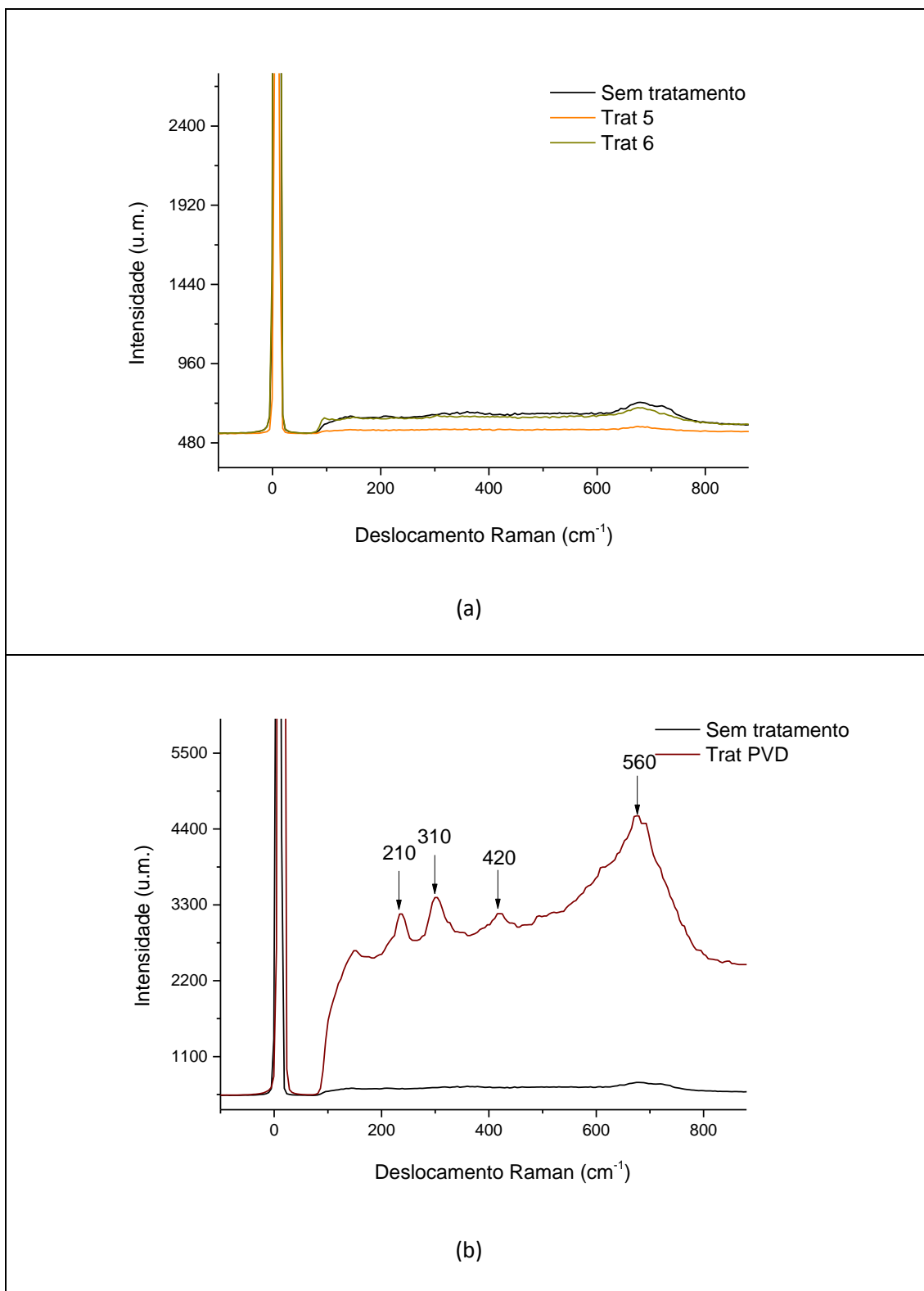
Analisando os resultados obtidos com relação aos testes tribológicos verificou-se que o filme que permaneceu aderido ao substrato foi o obtido com o tratamento 03. Esses resultados mostraram que o filme estava bem aderido à superfície, mesmo depois dos testes de tribologia e está de acordo com o esperado, pois este tratamento produziu o revestimento com um valor de dureza levemente mais alto que os demais tratamentos.

Os tratamentos realizados por plasma frio nas serra fitas comerciais diminuíram o coeficiente de atrito no início dos ensaios e com a progressão do mesmo, o filme começa a ser arrancado da superfície.

Com base nos resultados obtidos e com o objetivo de verificar se a serra fita recoberta com um filme de TiNx poderia melhorar o desempenho das serras no trabalho em campo a serra revestida com o tratamento 06 foi escolhida para a realização do teste juntamente com a serra original e a tratada industrialmente.



Figuras 37 - Espectro de Raman para a serra fita após ensaio de tribologia: (a) sem tratamento e submetidas aos tratamentos 01 e 02; (b) espectro de Raman para a serra fita sem tratamento e submetidas aos tratamentos 03 e 04.



Figuras 38 - Espectro Raman para a serra fita após ensaio de tribologia: (a) sem tratamento e submetidas aos tratamentos 05 e 06 (b) espectro de Raman para a serra fita sem tratamento e serra com tratamento realizado na indústria.

5.7 ENSAIO DE CAMPO

Foram realizados desdobro primário das madeiras de *Peróba Rosa* para testar o desempenho das serras fitas em campo. Os ensaios foram realizados na mini-serraria móvel da marca Maquinafort, modelo MSMM1 que está localizada na Universidade Federal do Mato Grosso.

A figura 39 ilustra o processo de desdobro para a serra fita sem tratamento. A tora foi desdobrada em tábuas que foram retiradas assim que cortadas. Essas toras foram cortadas no comprimento de 230 cm e possuía diâmetro de aproximadamente 40 cm. Para cada ensaio foi utilizado uma tora.



Figura 39 - Desdobro primário da serra fita sem tratamento.

A tora foi desdobrada e foi formando as tábuas. A figura 40 mostra a superfície de uma tábua desdobrada. Essa tábua apresenta uniformidade na superfície, textura lisa, não apresenta fibras quebradiças, fatores muito importante para uma tábua de qualidade.

A segunda tora foi desdobrada utilizando a serra fita submetida ao tratamento superficial pelo processo de plasma frio (30 sccm de N₂, temperatura do banho de TIPT de 40 °C e tempo de deposição de 60 mim). Nesse ensaio também foram desdobradas 7 tábuas (figura 41).



Figura 40 - Superfície da tábua desdobrada utilizando a serra fita sem tratamento.



Figura 41 - Desdobro primário da serra fita submetida ao tratamento 06.

Na serra fita tratada pela indústria através do processo de PVD não foi possível realizar nenhum desdobro na tora. Na figura 42 está ilustrada a tentativa do primeiro e segundo corte realizado. Observa-se na figura que não foi possível terminar o primeiro desdobro. Na primeira tentativa a serra cortou até onde está indicado pela seta, depois disso não avançou mais, interrompendo o primeiro corte ali, correspondendo a 70% do comprimento da tora.

Na segunda tentativa, a serra cortou até a região indicada pela segunda seta, menor ainda que a primeira tentativa, cerca de 50% do comprimento da tora. Além disso, nota-se que a espessura da tábua já não mantém mais a uniformidade ao longo do corte. Na figura 43 observa-se as duas tentativas com o aumento da imagem na região do desdobro. Para as análises posteriores essa superfície não será considerada, pois apesar de ser o tratamento que apresentou os melhores resultados das caracterizações do revestimento, isto é, formação de camadas de TiN de cor amarelada, bem aderidas a superfície, valores de dureza elevados e coeficiente de atrito estável, em campo a serra fita não apresentou um bom desempenho, pelo contrário, na primeira tentativa de desdobro o corte não ocorreu. O tratamento por PVD utiliza uma temperatura muito alta (450°C) e, possivelmente, tira a têmpera do aço deixando o metal mais flexível. A serra de fita revestida com TiN por processo industrial não apresentou as características adequadas para o desdobro de madeira.



Figura 42 - Desdobro primário para a serra fita tratada na indústria pelo processo de PVD: as setas indicam a 1ª tentativa e 2ª tentativa.



Figura 43 - Desdobro primário para a serra fita tratada na indústria pelo processo de PVD. Detalhe da região onde foram feitas a primeira e segunda tentativas de desdobro evidenciando a diferença na espessura do corte (indicado por seta).

Foram medidas as espessuras da tora a cada 20 cm, de uma extremidade a outra, para avaliar a uniformidade ao longo da sua extensão para as tábuas serradas com a serra fita original e a serra recoberta com o filme de TiNx, obtida com o tratamento 06.

Segundo a norma Brasileira PB 1560, a bitola (espessura) não deve variar mais que 3 mm ao longo de sua extensão. A variação dimensional é uma das causas que dificultam a comercialização e, consequente, a baixa competitividade da indústria madeireira brasileira (Ponce, 1993).

Na figura 44 estão todos os valores de espessura medidos para cada uma das tábuas desdobradas com a serra fita sem tratamento e na figura 45 os valores de espessura medidos para cada uma das tábuas desdobrada com a serra fita recoberta com nitreto de titânio nas condições do tratamento 06. Como essa serraria apresenta um sistema manual do controle da bitola, não houve um cuidado para manter a espessura em um valor fixo, fazendo com que as toras fossem desdobradas com diferentes bitolas.

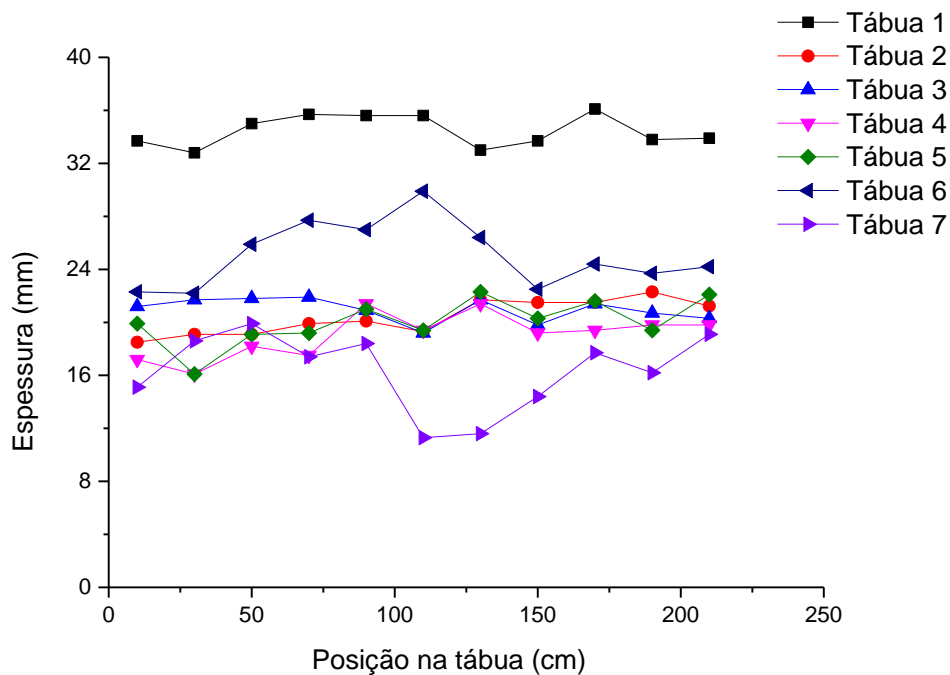


Figura 44 - Valores das espessuras das tábuas medidas a cada 20cm, em toda sua extensão, obtidas para a serra fita sem tratamento

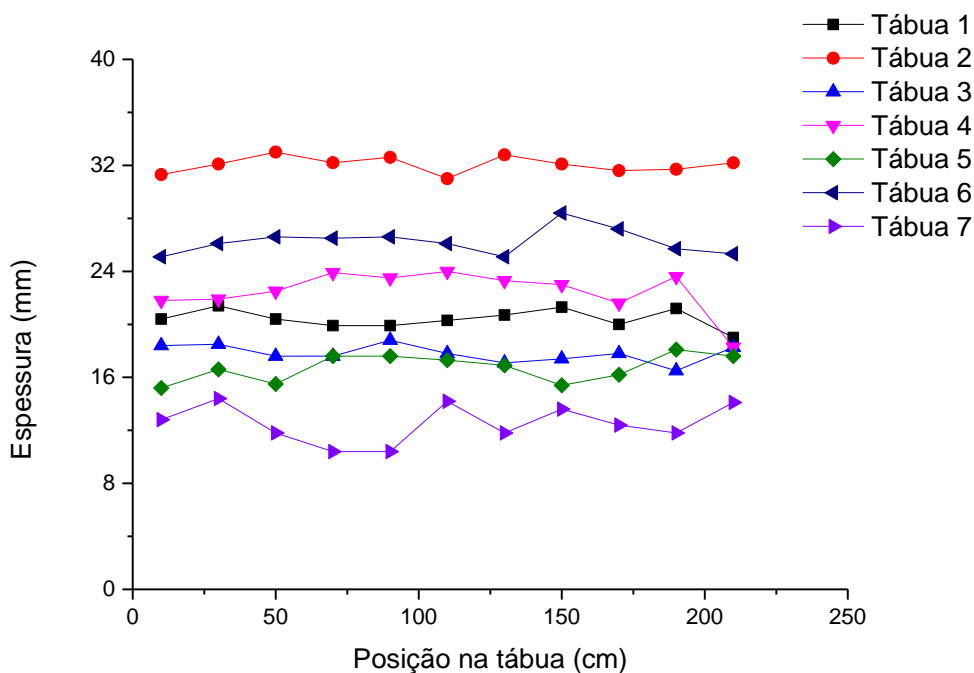


Figura 45 - Valores das espessuras das tábuas medidas a cada 20cm, em toda sua extensão, obtidas para a serra fita revestida como o tratamento 06

Observa-se nesses gráficos que a variação na espessura da tábua aumenta a medida que o número de toras cortadas aumenta, isto é, tábuas 6 e 7. Observa-se também que a variação na espessura da tábua é maior para as tábuas cortadas com a serra fita original

do que com a serra fita tratada. Para uma melhor visualização da variação de espessura nas tábuas, os dados estão mostrados na tabela 10.

Tabela 10 - Diferença de espessura entre as tábuas desdobradas com a serra fita original e a revestida com o tratamento 06

Número de tábuas	Diferença entre as espessuras das tábuas sem tratamento (mm)	Diferença entre as espessuras das tábuas submetidas ao tratamento 06 (mm)
1	3,3	2,4
2	3,8	2,0
3	2,7	2,3
4	5,3	2,4
5	3,2	2,9
6	7,6	3,3
7	8,6	4,0

Nessa tabela os valores correspondem as diferenças entre a maior espessura e a menor espessura das tábuas. A serra fita sem tratamento apresentou, na primeira tábua desdobrada, uma variação de 3,3 mm, na segunda tábua esse valor aumentou para 3,8 mm. Na quarta tábua a variação entre as espessuras chegou a 5,3 mm. Na última tora desdobrada a diferença de espessura ficou em 8,6mm, um valor quase 3 vezes maior do que é determinado pela NBR. A variação da espessura aumentou a cada corte realizado demonstrando que a serra fita de corte original foi perdendo o fio e o travamento de forma acentuada com o tempo de operação. Essa grande variação mostra que a serra fita sem tratamento não conseguiu manter a bitola do corte durante o desdobro da tora de peroba rosa exigida pela norma brasileira [ABNT].

Com relação a serra fita tratada por plasma frio, as quatro primeiras tábuas apresentaram variações entre as espessuras próximas a 2,0 mm. Entre as sete tábuas desdobradas, utilizando a serra fita revestida com o tratamento 06, a maior variação foi de 4,0 mm, valor bem inferior quando comparada com a serra fita sem tratamento, o qual

foi de 8,6 mm. Apenas uma das toras desdobradas com a serra fita original seria aprovada pela Norma ABNT enquanto as cinco tábuas desdobradas pela deposição por plasma frio estariam dentro do permitido pela ABNT.

Quanto menor a variação de espessura da tábua, melhor a condição e a serra que está sendo utilizada. Com base nos resultados, pode-se dizer que a superfície da serra obtida com o tratamento 06 apresentou, qualitativamente, um desempenho melhor para o desdobro da madeira, quando comparada com a serra fita sem tratamento.

Apesar dos difratogramas de raios-x, testes mecânicos e tribológicos não terem sido realizados exatamente nos dentes das serras, o teste de campo mostrou que o recobrimento de TiNx depositado na serra fita original com o tratamento 06 melhorou a qualidade do corte de madeira, avaliada através das irregularidades observadas nas espessuras das tábuas, a medida que a tora vai sendo desdobrada. Dessa forma pode-se dizer que este trabalho traz uma contribuição, mesmo que de forma qualitativa, para a melhora do desempenho da serra fita no desdobro da madeira no campo.

6. CONCLUSÕES

- Todas as superfícies foram recobertas, de forma uniforme, em toda a sua extensão, com o filme de TiNx, identificado pela técnica de difração de raios X e pela técnica de Microscopia Raman. As superfícies revestidas com as diferentes condições de tratamento não apresentaram mudanças significativas na morfologia, o filme acompanha a topografia da superfície. A presença dos riscos da serra original indica que um filme fino foi depositado em toda a extensão da serra.

- Não foram observadas diferenças significativas nos valores da dureza nas superfícies tratadas comparadas com a serra fita original. Apenas as superfícies com os tratamentos 1 e 3 apresentaram valores levemente superiores. A serra fita revestida com o tratamento na indústria apresentou o maior valor de dureza.

- Os coeficientes de atrito foram menores que o da serra fita original, determinados com o teste de tribologia, sendo que o filme obtido com o tratamento 06 apresentou o menor valor. Dos tratamentos realizados no laboratório, o recobrimento que permaneceu bem aderido na superfície após os ensaios tribológicos foi o obtido com o tratamentos 03. A serra fita tratada na indústria por PVD apresentou a menor taxa de desgaste em relação aos tratamentos realizados por plasma frio, em laboratório, conforme esperado.

- Nos ensaios de campo a serra fita tratada por plasma frio (tratamento 06) apresentou o melhor desempenho, tomando como parâmetro a variação da espessura no desdobro da madeira, comparada com serra fita original e a tratada industrialmente.

- Apesar do tratamento por PVD apresentar o melhor recobrimento, os maiores valores de dureza e a menor taxa de desgaste, esse tratamento em campo não apresentou resultado satisfatório. A serra fita tratada por esse processo não desdobrou nenhuma tábua no ensaio de campo.

- Esses resultados indicam que o tratamento superficial por plasma frio utilizado na serra fita apresentou características superficiais adequadas que podem contribuir para aumentar a durabilidade da serra fita em campo, trazendo benefícios econômicos.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Incorporar dentro do reator de plasma frio um forno para o aquecimento prévio do substrato, pois existem muitos trabalhos na literatura que utilizam temperaturas do substrato de 500⁰C, 400⁰C e até 750⁰C; para obter revestimentos de nitreto de titânio.
- Aumentar a potência da fonte de frequência para a realização dos tratamentos.
- Variar o fluxo de N₂ de forma o obter um filme de TiN na estequiometria de 1:1.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MAGALHÃES, W. L. E.; DERETI, R. M.; WILCHES, C. E. (2007). Primeiro Protótipo da Serraria Móvel Construído por Meio de Parceria Embrapa/Finep/Funpar/Gil: Tecnologia em Processo de Validação. Circular técnica 145. Colombo, Pr.
2. TRENT, E.; WRIGHT, P. (2000) Metal cutting. Quarta edição. Butterworth/Heinemann Oxford. 460 páginas.
3. JUNIOR, A. B.; DINIZ, A.E.; FILHO, F.T. (2009) Tool wear and tool life in end milling of 15–5 PH stainless steel under different cooling and lubrication conditions. J. Adv Manuf. Technol. 43:756–764.
4. ALVES J. C. (2001). Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações. Primeira edição. Natal/RN. 109 páginas.
5. STROHAECKER, T. R. ; KWIETNIENSKI, C. E. F. ; HECK, N. C. ; MORAES, C. A. M.; FONTANA, W. A. (2005). Estudo da Fragilização da Camada Nitretada de um Aço-Rápido AISI M2 Recoberto Por TiN pela Precipitação de Carbonetos. Tecnologia em Metalurgia e Materiais (São Paulo), v. 10, p. 33-38.
6. WOODS, R. H.; LAMBERT, B. K. (1997). A performance study of plasma source ion-implanted tools versus high-speed steel tools. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. n. 127/128, p. 1004-1007.
7. JÚNIOR, A. R. F (2003) Obtenção de revestimento duplex por nitretação a plasma e PVD TiN em aços ferramenta AISI D2 e AISI H13. Tese de doutorado. Escola politécnica da Universidade de São Paulo.
8. JEON, C. Y. (2014) Tribological Characteristics of TiC, TiN and TiC/TiN Coatings. Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, v.15, n. 3 pp. 1253 – 1258.
9. QI, Z. B.; SUN, P.; ZHU, F.P, WU, Z.T; LIU, B.; WANG, Z.D.; PENG, D. L.; WU, C.H. (2013) Relationship between tribological properties and oxidation behavior of Ti_{0.34}Al_{0.66}N coatings at elevated temperature up to 900 °C. Surface & Coatings Technology; 2013.p.267–272.
10. IPAZ L. Ruiz-Luna H, Espinoza-Beltra F. J, Zambrano G. (2013) Correlation

Between Mechanical Properties and Nanofriction of [Ti–Cr/Ti–Cr–N]_n and [Ti–Al/Ti–Al–N]_n Multilayers. Tribol Lett. p.403–412.

11. MO J.L, ZHUA M.H, LEIA B, LENG Y.X, HUANG N. (2007) Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings-Deposited by physical vapor deposition. Wear; 2007.p. 1423–1429.
12. YUCEL, B. (2013) Sliding wear of CrN, AlCrN and AlTiN coated AISI H13 hot work tool steels in aluminium extrusion. Tribology International; 2013.p. 101–106.
13. XIN W.; PARICK, Y.K.; DAVID, S.; DAVE, D. K. K. (2013) Friction coefficient and sliding wear of AlTiN coating under various lubrication conditions. Wear; P. 67–76.
14. RICARDO, D. T.; PAULO, C.; SOARES, J. C. S.; CARLOS, J. M. S. (2010) Influence of the nitriding and TiAlN/TiN coating thickness on the sliding wear behavior of duplex treated AISI H13 steel. Surface & Coatings Technology.p. 1381–1385.
15. ZHOU Z.; RAINFORTH W.M.; LUO Q.; HOVSEPIAN P.E.; OJEDA J.J.; ROMERO, G. M.E. (2010) Wear and friction of TiAlN/VN coatings against Al₂O₃ in air at room and elevated temperatures. Acta Materialia. .p. 2912–2925.
16. ICHIMIYA N.; ONISHI Y.; TANAKA Y. (2005) Properties and cutting performance of (Ti,V)N coatings prepared by cathodic arc ion plating. Surface & Coatings Technology.p. 1377 – 1382.
17. DANIEL, K.; MILAN F.; PAVOL, H.; LUKASZ, K. (2012) Comparative Study of Properties of Ti Based Coatings Deposited by Selected PVD Techniques. Web Magazine MTF STU Material Science and Technology; cislo 2 p 17-24.
18. FEIL,A.F.;DA COSTA,M.V.;KRELLING,A.;JACOBSEN, S.D.;FERNANDES, J.; VARGAS, A.M.; BLANDO, E.; HUBLER, R. (2006) Influência dos parâmetros de deposição na proteção contra corrosão de TiN depositados por Blased magnetron sputtering. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 25, n. 3, 135 – 140.
19. ROQUINY, Ph.; POULET, A.; LEYS, Y.; DESCAMPS, J. C.; BODART, F.; VANDENBRANDE, P. (1999) Comparative study of thin physical for TiN_x deposited by DC magnetron sputting under temperatures less than 100⁰C on monocrystalline silicon and polycrystalline iron substrates. Revista Thin solid films. Pag. 355 –362.
20. CHO, S. J.; JUNG, C. K.; BOO, J. H. (2012) A study on the characteristics of

TiOxNy thin films with various nitrogen flow rate by PECVD method. *Current Applied Physics* 12. Páginas 529 - 534.

21. TANG, S.; GAO, S.; WANG, S.; ZHU, Q. CHEN, Y.; LI, X. (2014) Characterization of CVD TiN coating at different deposition temperatures and its application in hydrocarbon pyrolysis. *Surface & Coatings Technology* 258. Páginas 1060 – 1067.

22. PONON, N. K.; APPLEBY, D. J. R.; ARAC, E.; KING, P. J. GANTI, S. KWA, K. S. K; O'NEILL, A. (2015) Effect of deposition condition and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films. *Thin solid films* 578. Páginas 31 – 37.

23. FREITAS, L. C. (2007) Técnicas de corte ampliam a produtividade. *Revista da Madeira*. Edição nº 106.

24. NÉRI, A. C.; FURTADO, F. C.; POLESE, R. C. (2005) Avaliação da madeira serrada de Pinus. *Revista de Madeira*, edição 88. Março.

25. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas 12551, código secundário TB 397, Madeira serrada – Terminologia. Abril. 2002.

26. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas 12498, código secundário PB 1560, Madeira serrada de coníferas provenientes de reflorestamento, para uso geral - Dimensões e lotes – Padronização. Outubro.1991.

27. BELIN-FERRÉ, E. (2010) *Surface Properties and Engineering of Complex Intermetallics*. Volume 3. World Scientific Publishing Company. 408 páginas.

28. KIM, D. H., KIM, Y. J., PARK, J. H., & KIM, J. H. (2014) Preparation of TiN films by plasma assisted atomic layer deposition for copper metallization. *Materials Science and Engineering: C*, 24(1-2), 289–291. doi:10.1016/j.msec.2003.09.062.

29. OSKOEI, R. H.; & IBRAHIM, R. N. (2011) Restoring the tensile properties of PVD-TiN coated Al 7075-T6 using a post heat treatment. *Surface and Coatings Technology*, 205(15), 3967–3973. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.02.041

30. OSKOEI, R. H.; & IBRAHIM, R. N. (2012) An investigation on the fatigue behaviour of Al 7075-T6 coated with titanium nitride using physical vapour deposition process. *Materials & Design*, 39(2012), 294–302. doi:10.1016/j.matdes.2012.02.056

31. LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. (1994) Principles of plasma discharges and materials processing. Segunda edição. Wiley Intersciences. 800 páginas.
32. JUNIOR, M. H. O.; MARQUES, F. C. (2002) Espectroscopia de plasma frio. Instituto de Física “Gleb Wataghin” – Unicamp.
33. LORENÇO, J. M. (2004) Evolução Microestrutural de Ferro Puro e Ligas Ferrosas Sinterizadas por Plasma. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC).
34. BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; MULLEN, J.V.D. (2002) Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B* 57 609–658.
35. MAGALHÃES, W. L. E. (2002) Deposição de filmes protetores sobre Madeira pela técnica do plasma frio. 82 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
36. D’ AGOSTINO R. (1990) Plasma deposition, treatment, and etching of polymers. Boston: Academic Press. 529 páginas.
37. OHRING, M. (1992) The materials science of thin films. Segunda edição. San Diego: Academic Press. 704 páginas.
38. WASHINGTON, L. E. M. (2009) Construção de um Reator a Plasma Frio para Tratamento de Superfície de Materiais. Comunicado técnico 237. ISSN 1517-5030. Colombo – Pr.
39. HUBLER, R.; ALBERTS, L., & WOLF, G. K. (1993) The dependence of hardness and corrosion protection power of ion- beam-assisted deposition TiN coatings on the ion beam impact angle. *Surface and Coatings Technology*, 60(1-3), 549–555. doi:10.1016/0257-8972(93)90151-D
40. HUBLER, R., SCHROER, A., ENSINGER, W., WOLF, G. K., SCHEREINER, W. H., & BAUMVOL, I. J. R. (1993) Plasma and ion-beam-assisted deposition of multilayers for tribological and corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, 60(1-3), 561–565. doi:10.1016/0257-8972(93)90153-F

41. CHEN, Y., LEE, K. W., CHIOU, W., CHUNG, Y., & KEER, L. M. (2001) Synthesis and structure of smooth, superhard TiN y SiN x multilayer coatings with an equiaxed microstructure, 147, 209–214.
42. DAIA, M. B.; AUBERT, P.; LABDI, S., SANT, C., SADI, F. A., HOUDY, P., & BOZET, J. L. (2000) Nanoindentation investigation of Ti/TiN multilayers films. *Journal of Applied Physics*, 87(11), 7753. doi:10.1063/1.373450
43. RAUF, S. (2000) Effect of bias voltage waveform on ion energy distribution. *Journal of Applied Physics*, 87(11), 7647. doi:10.1063/1.373435
44. IPAZ, L., CAICEDO, J. C., ESTEVE, J., ESPINOZA-BELTRAN, F. J., & ZAMBRANO, G. (2012) Improvement of mechanical and tribological properties in steel surfaces by using titanium–aluminum/titanium–aluminum nitride multilayered system. *Applied Surface Science*, 258(8), 3805–3814. Doi:10.1016/j.apsusc.2011.12.033
45. SUBRAMANIAN, B., MURALEEDHARAN, C. V., ANANTHAKUMAR, R., & JAYACHANDRAN, M. (2011) A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. *Surface and Coatings Technology*, 205(21-22), 5014–5020. Doi:10.1016/j.surfcoat.2011.05.004.
46. CHENG, C. C.; LIANG, N. T.; TSE, W. S; CHEN, I. Y.; DUH, J. G. (1994) Raman spectra of titanium nitride thin films. *Chinese journal of physics*. Vol. 32. nº 02. April.
47. TANG, S.; WANG, J.; ZHU, Q.; CHEN, Y.; LI, X. (2015) Oxidation behavior of CVD star-shaped TiN coating in ambient air. *Ceramics International* 41. Páginas 9549-9554.
48. ZHOU, D.; PENG, H.; ZHU, L.; GUO, H.; GONG, S. (2014) Microstruture, hardness, and corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coatings produced by plasma activated EB-PVD. *Surface & Coatings Technology* 258. Páginas 102 –107.
49. M.A. EL HAKIM, M.D. ABAD; M.M. ABDELHAMEED; M.A. SHALABY; S.C. VELDHUIS (2011) Wear behavior of some cutting tool materials in hard turning of HSS. *Tribology International*. v.44, p. 1174 – 1181.

50. WIT GRZESIK N, DAMAMIN KOWALCZYK, KRZYSZTOF ŻAK. (2013) A new mechanistic friction model for the oblique cutting with tool wear effect. *Tribology International* v.66, p. 49–53.
51. OKTAY, S.; KAHARAMAN, Z.; URGEN, M.; KASMANLI, K. (2015) XPS Investigation of tribolayers formed on TiN and (Ti, Re)N coatings. *Applied Surface Science*, v.328, p.255 –261.
52. WHITE, N.; CAMPBELL, A. L.; GRANT, J. T.; PACHTER, R.; EYINK, K.; JAKUBIAK, R. (2014) Surface/interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nanocrystalline titanium nitride thin Films. *Applied Surface Science*. v.292, p.74 –85.
53. REIS, M. C.; ZAVAGLIA, C. A. C.(1999) Projeto e Construção de um equipamento para ensaio de desgaste de materiais para o uso em prótese ortopédicas. *Revista brasileira de eng. Biomédica*, v. 15, n 1-2, p. 31 –38.
54. RABINOWICZ, E. (1995) *Friction and Wear of Material*. 2nd edition, New York, John Wiley and Sons, p. 2014 –2018.
55. MUNTEANU, D.; VAZ, F. (2006) The influence of nitrogen content on the properties of TiNX thin films. *Journal of optoelectronics and advanced materials*. Vol. 8, n^o. 2, p. 720 -725.
56. WEBER, A.; POECKELMANN. R.; KLAGES, C.P (1997) Plasma CVD of high quality titanium nitride using titanium (IV) isopropoxide as precursor. *Microelectronic engineering* v. 33, p. 277 –282.
57. CADEMARTORI, P. H. G; MATTOS, B. D; MUNIZ, G.I. B; MAGALHÃES, W. L. E. (2014) Incremento da Adesão Superficial da Madeira por Meio de Plasma Frio. VII workshop de nanotecnologia aplicada ao agronegócio. Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora, MG.
58. CADEMARTORI, P. H. G; MATTOS, B. D; MUNIZ, G.I. B; MAGALHÃES, W. L. E. (2015) Deposição de Nanosílica na Superfície de Lâminas de Madeira tratadas por Plasma frio. II Congresso de Ciência e Tecnologia da Madeira Belo Horizonte – 20 a 22 setembro.

59. MAGALHÃES, W. L. E; SOUZA, M. F. (2002) Solid softwood coated with plasma-polymer for water repellence. *Surface and Coatings Technology* 155. Páginas 11–15.
60. KAZEMEINI, M. H.; BAREZIN, A. A.; FUKUHARA, N. (2000) Formation of thin TiN_xO_y films by using a hollow cathode reactive DC sputtering system. *Thin solid films*. v.372, p. 70 –77.
61. SAHA, R.; NIX, W. D.; (2002) Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, v. 50, p. 23-38.
62. FISCHER-CRIPPS, A. C.; (2004) *Nanoindentation*. New York: Springer-Verlag.